

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2013/2014

**RECUPERAÇÃO DE METAIS DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO POR VIA
HIDROMETALÚRGICA**

ANDRÉ REDONDO GOUVEIA

Dissertação submetida para obtenção do grau de
MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE

Presidente do Júri: Cidália Maria de Sousa Botelho

Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Orientador académico: Joana Maia Moreira Dias

Professora Auxiliar Convidada do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Co-orientador académico: Aurora Magalhães Futuro da Silva

Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia de Minas da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Co-orientador académico: Sílvia Cardinal Pinho

Assistente Convidada do Departamento de Engenharia de Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Porto, julho de 2014

Editado por

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

Rua Dr. Roberto Frias

4200-465 PORTO

Portugal

Tel. +351-22-508 1400

Fax +351-22-508 1440

Correio eletrónico: feup@fe.up.pt

Endereço eletrónico: <http://www.fe.up.pt>

©Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição que seja mencionado o Autor e feita referência a Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente – 2013/2014 – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2014.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho apenas foi possível devido à contribuição de um grupo vasto de pessoas, a quem gostaria de deixar o meu agradecimento.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à Professora Joana Maia Moreira Dias, orientadora da dissertação, pelo seu interesse pelo tema por mim proposto e por toda a atenção que me dispensou, não só nesta última etapa, mas quando a ela recorri.

O meu agradecimento também para as co-orientadoras da dissertação, a Professora Sílvia Cardinal Pinho, pelo apoio e instrução técnica e laboratorial fornecida, e à Professora Aurora Magalhães Futuro da Silva, pelo fornecimento de informação indispensável e orientação em alguns processos aplicados no desenrolar do trabalho desenvolvido.

Um agradecimento também ao assistente operacional José Ramiro de Sousa Soares, pelos apoios no desempenho de algumas tarefas e pelo fornecimento de material diverso, necessário à execução de certos procedimentos.

Um agradecimento também a todo o corpo docente do Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente, pela formação em diversas áreas que me foi dada ao longo do período em que fiz parte da Faculdade de Engenharia.

Porque sem eles não estaria onde estou hoje, um obrigado sincero ao António Manuel Gouveia e à Gilberta Maria Pelicano Redondo, pela motivação dada e por terem investido tanto de si, para fazer de mim aquilo que sou hoje. Espero estar à altura de tamanho investimento.

Por fim, mas não menos importante, um “muito obrigado” a todos os que me acompanharam nestes cinco anos, principalmente ao Ricardo Preto, por ter sido o melhor companheiro que se pode pedir, e à Rita Machado, por dar apoio e confiança quando este foi mais necessário, mas também ao Pedro Queirós, à Emily Gouveia, ao João Silva, ao Rafael Pinto, ao António Vilanova, ao Rafael Nunes, ao Hélder Amorim, à Joana Teixeira, à Daniela Marques, à Ana Cláudia Costa, ao Francisco Portugal, à Tânia Alves, ao Nuno Moreira, ao Diogo Santos, à Sofia Lourenço, por ser uma excelente chefe de laboratório, ao Eduardo Ventura, ao Diogo Soares, ao João Freitas e a muitos outros. Cada um, à sua maneira, contribuiu para tornar esta “travessia” inesquecível.

RESUMO

Com o crescente avanço tecnológico na área dos equipamentos elétricos e eletrônicos, a crescente produção de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE) torna essencial a sua correta gestão, em virtude da matéria poluente que contém, reduzindo os impactos ambientais causados por uma má gestão, mas também torna apelativos processos que visem a recuperação dos metais presentes nas Placas de Circuito Impresso (PCI), fornecendo uma via alternativa à sua obtenção a partir de fontes naturais.

O trabalho apresentado teve como objetivo estudar a aplicação de processos hidrometalúrgicos na recuperação de ouro e cobre de resíduos de PCI face ao seu potencial económico. O processo desenvolvido recaiu sobre 4 lotes de PCI (placas de telemóveis, motherboards, placas de memória RAM e chips) e envolveu um processamento físico inicial, incluindo desmantelamento, cominuição e classificação granulométrica.

A realização de um ensaio preliminar permitiu selecionar o método de digestão da norma ISO 11466 a utilizar na etapa de quantificação dos metais, em virtude de ser um método mais expedito, relativamente ao método 3050B, da USEPA. O método selecionado contemplou uma etapa inicial de calcinação até 800 °C, de forma a remover a fração orgânica das amostras, e uma etapa posterior de digestão das mesmas em água-régia a 90 °C. A quantificação dos metais foi realizada por Espectrofotometria de Absorção Atómica. Nas determinações efetuadas verificou-se que, relativamente às concentrações de ouro, estas se apresentavam mais elevadas para a classe granulométrica de – 0,85 mm (entre 3058 e 3917 mg/kg). Relativamente ao cobre, as maiores concentrações foram registadas no lote PCB1 (entre 26,7% m/m e 27,8% m/m), para a classe – 1,70 + 0,85 mm.

O sulfato ferroso e nitrito de sódio utilizados na recuperação do ouro presente em solução em amostras selecionadas, através de processos de precipitação, permitiram atingir eficiências bastante elevadas, na ordem dos 90%.

A utilização do solvente orgânico ACORGA M577, seletivo para o cobre, permitiu a extração, em média, de 95,9% da massa de cobre presente em solução. O processo de reextração, efetuado recorrendo a uma solução de ácido sulfúrico de 184 g/L, permitiu recuperar, da fase orgânica, em média, 88,5% da massa de cobre, nas amostras analisadas. O recurso a um processo de eletrodeposição permitiu rendimentos muito próximos de 100%, para um tempo de operação de 30 minutos. Nesta fase, verificou-se que o valor depositado no eletrodo excede o valor previsto. O rendimento médio global de recuperação da massa de cobre, englobando o processo de extração por solventes e eletrodeposição atingiu 99,75%.

Os reagentes e os processos utilizados para recuperar ouro e cobre da solução apresentaram rendimentos atrativos, sendo no entanto necessários estudos posteriores, de forma a testar diferentes processos de digestão e de recuperação, para otimizar a globalidade do processo.

Palavras-chave: Placas de circuito impresso, hidrometalurgia, ouro, cobre, recuperação de metais.

ABSTRACT

With the increasing technological advances in the field of electrical and electronic equipment, a proper management of the increasing production of waste electrical and electronic equipment (WEEE) is essential, due to the polluting substances that they contain, which leads to reduced environmental impacts caused by mismanagement, but also makes it appealing to apply certain processes aimed at recovering the metals present in printed circuit boards (PCB), providing an alternative to obtaining them from natural sources.

The present work intended to study the application of hydrometallurgical processes for the recovery of gold and copper in waste PCB. The metals were selected taking into account their economic potential. The developed process was applied to 4 waste types (PCB from mobile phones, motherboards, RAM boards and chips) and involved an initial physical processing, including disassembling, comminution and size classification.

A preliminary test allowed the selection of the digestion method from the ISO 11466 standard to be used in the quantification of the metals, being a more expeditious method, compared to the method 3050B, from *USEPA*. The selected method included an initial stage of calcination up to 800 °C to remove the organic fraction of the samples and a subsequent digestion step in *aqua regia* at 90 °C. It was later performed the quantification of metals by atomic absorption spectrophotometry, verifying that the higher gold concentrations (between 3058 mg/kg and 3917 mg/kg) were obtained in the smaller fraction (- 0.85 mm). With regard to copper, the higher concentrations were recorded for the PCB1 lot (between 26.7% m/m and 27.8% m/m), in the intermediate fraction (- 1.70 + 0.85 mm).

The use of ferrous sulphate and sodium nitrite for the recovery of gold present in solution by precipitation, for selected samples, allowed obtaining very high yields, on the order of 90%.

The use of ACORGA M577, a copper selective organic solvent, allowed the extraction, on average, of 95.9% of the mass of copper present in solution. The re-extraction process, carried out using a solution of sulfuric acid 184 g/L, allowed to recover, from the organic phase, on average, 88.5% of the copper mass in the samples.

The use of an electrodeposition process allowed yields very close to 100% for an operating time of 30 minutes. At this stage, it was found that the amount deposited in the electrode exceeded the predicted value. The overall recovery yield considering the solvent extraction and the electrodeposition, reached 99.75%.

At the end of the study, it was concluded that the reagents and procedures used to recover gold and copper provide attractive yields. However, further studies including different digestion and recovery processes are necessary, to optimize the overall process.

Keywords: Printed circuit boards, hydrometallurgy, gold, copper, metal recovery.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABELAS	x
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
GLOSSÁRIO	xiv
1. ORGANIZAÇÃO DA TESE.....	1
2. INTRODUÇÃO	3
2.1. ENQUADRAMENTO E RELEVÂNCIA DO ESTUDO.....	3
2.2. PROCESSOS EXTRATIVOS	6
2.2.1. PROCESSOS FÍSICOS E MECÂNICOS	6
2.2.2. PROCESSOS PIROMETALÚRGICOS	7
2.2.3. PROCESSOS HIDROMETALÚRGICOS.....	8
2.2.4. PROCESSOS BIOMETALÚRGICOS	13
2.3. RECUPERAÇÃO DE METAIS EM SOLUÇÃO.....	14
2.3.1. PRECIPITAÇÃO SELETIVA	15
2.3.2. CEMENTAÇÃO	16
2.3.3. CARVÃO ATIVADO.....	17
2.3.4. PERMUTA IÔNICA.....	19
2.3.5. EXTRAÇÃO POR SOLVENTES	19
2.3.6. ELETRODEPOSIÇÃO.....	21
3. OBJETIVOS	23
4. METODOLOGIA.....	25
4.1. IDENTIFICAÇÃO DAS PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO	25
4.2. PROCESSAMENTO FÍSICO E MECÂNICO	26
4.2.1. DESMANTELAMENTO	26
4.2.2. COMINUIÇÃO.....	26
4.2.3. CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA.....	28
4.2.4. OBSERVAÇÃO POR LUPA ESTEREOSCÓPICA.....	29
4.3. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE METAIS.....	29

4.3.1.	AMOSTRAGEM.....	29
4.3.2.	ESCOLHA DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO	30
4.3.3.	ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE CHAMA (EAA)	33
4.4.	RECUPERAÇÃO DE METAIS EM SOLUÇÃO.....	34
4.4.1.	RECUPERAÇÃO DO OURO	34
4.4.2.	RECUPERAÇÃO DO COBRE	36
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1.	ESCOLHA DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO.....	39
5.2.	QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS PRESENTES NOS LOTES	41
5.2.1.	CALCINAÇÃO.....	41
5.2.2.	DETERMINAÇÃO DO OURO E COBRE	42
5.3.	OBSERVAÇÃO POR LUPA ESTEREOSCÓPICA	45
5.4.	RECUPERAÇÃO DE OURO	47
5.5.	RECUPERAÇÃO DE COBRE	49
5.5.1.	EXTRAÇÃO POR SOLVENTES	49
5.5.2.	ELETRODEPOSIÇÃO.....	52
6.	CONCLUSÕES	55
7.	CONSIDERAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	57
	REFERÊNCIAS.....	59
	ANEXOS	63
	ANEXO I – RESULTADOS DA ETAPA DE COMINUIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA.	63
	ANEXO II – RESULTADOS DA ETAPA DE ESCOLHA DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO.	63
	ANEXO III – RESULTADOS DA ETAPA DE QUANTIFICAÇÃO DE METAIS.	69
	ANEXO IV – RESULTADOS DA ETAPA DE RECUPERAÇÃO DO OURO.	73
	ANEXO V – RESULTADOS DA ETAPA DE RECUPERAÇÃO DO COBRE.	74

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - ALTERNATIVAS AO CIANETO PARA O PROCESSO DE DIGESTÃO (ADAPTADO DE HILSON AND MONHEMIUS (2006)).	10
TABELA 2 - IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS.	30
TABELA 3 - DADOS DA ANÁLISE POR EAA.	33
TABELA 4 - RESULTADOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS RELATIVOS À ELETRODEPOSIÇÃO DO COBRE.	53

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - TEOR DE DIFERENTES METAIS PRESENTES NAS PCI, DE ACORDO COM VÁRIOS AUTORES (ADAPTADO DE ZHANG ET AL. (2012)).....	5
FIGURA 2 - PROCESSO DE DESMANTELAMENTO EFETUADO NA <i>RAGN-SELLS ELEKTRONIKÅTERVINNING AB</i> (ADAPTADO DE HE ET AL. (2006)).....	6
FIGURA 3 - LOTES UTILIZADOS NO ESTUDO: A) PLACAS DE TELEMÓVEIS (PCB1); B) MOTHERBOARDS (PCB2); C) PLACAS DE MEMÓRIA RAM (PCB3); D) CHIPS (PCB4).....	25
FIGURA 4 - A) COMPONENTES REMOVIDOS DO LOTE PCB2; B) GUILHOTINA UTILIZADA PARA CORTE DE PLACAS.....	26
FIGURA 5 - A) FRAGMENTADOR ERDWICH; B) ROTOR DE TRITURAÇÃO; C) ROTOR CONTENDO MATERIAL.....	27
FIGURA 6 - A) MOINHO DE LÂMINAS RETSCH; B) PORMENOR CÂMARA DE TRITURAÇÃO; C) VISTA INTERIOR.....	27
FIGURA 7 - AGITADOR DE PENEIROS RETSCH AS 200.....	28
FIGURA 8 - A) DIVISOR DE JONES; B) MÉTODO DE QUARTEAMENTO.....	29
FIGURA 9 - A) MUFLA NABERTHERM LABOTHERM L5-C6; B) AMOSTRAS APÓS CALCINAÇÃO.....	30
FIGURA 10 - MÉTODO DE EXTRAÇÃO 1: A) DIGESTÃO EM ÁGUA-RÉGIA; B) EQUIPAMENTO DE FILTRAÇÃO; C) SOLUÇÕES FILTRADAS; D) FILTROS APÓS FILTRAÇÃO.....	31
FIGURA 11 - MÉTODO DE EXTRAÇÃO 2: A) DIGESTÃO ÁCIDA; B) PRODUTO DE DIGESTÃO; C) PREPARAÇÃO PARA FILTRAÇÃO.....	32
FIGURA 12 - A) AMOSTRAS DE CADA CLASSE GRANULOMÉTRICA, PARA ANÁLISE DE METAIS; B) ESPETROFOTÓMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA (UNICAM 969 AA SPECTROMETER).....	33
FIGURA 13 - A) EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA REMOÇÃO DE HNO_3 ; B) PORMENOR DE AGITAÇÃO; C) SOLUÇÃO FILTRADA.....	34
FIGURA 14 - PRECIPITAÇÃO COM SULFATO FERROSO: A) AGITAÇÃO DA SOLUÇÃO DE DIGESTÃO; B) FILTRAÇÃO.....	35
FIGURA 15 - PRECIPITAÇÃO COM NITRITO DE SÓDIO: A) AGITAÇÃO E AQUECIMENTO DA SOLUÇÃO; B) FILTRAÇÃO.....	35
FIGURA 16 - DIAGRAMA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO.....	36
FIGURA 17 - EXTRAÇÃO POR SOLVENTE: A) ACORGA M577; B) SEPARAÇÃO DE FASES PRÉ-AGITAÇÃO; C) FASE DE DECANTAÇÃO.....	37
FIGURA 18 - DIAGRAMA DO PROCESSO DE REEXTRAÇÃO.....	37
FIGURA 19 - DA ESQUERDA PARA A DIREITA: SOLUÇÃO DE DIGESTÃO EXTRAÍDA, SOLUÇÕES AQUOSAS DA 1ª E 2ª REEXTRAÇÃO E SOLVENTE ORGÂNICO RECUPERADO.....	38
FIGURA 20 - PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO: A) CIRCUITO USADO PARA ELETRODEPOSIÇÃO; B) ELÉTRODOS E SOLUÇÃO APÓS ELETRODEPOSIÇÃO.....	38
FIGURA 21 - CICLO DE AQUECIMENTO DO PROCESSO DE CALCINAÇÃO.....	39
FIGURA 22 - CONCENTRAÇÃO DE OURO, ZINCO E PRATA NA CLASSE - $1,70 + 0,850 \text{ mm}$, DO LOTE PCB1, UTILIZANDO DOIS MÉTODOS DE EXTRAÇÃO: ISO 11466, USEPA 3050B.....	40
FIGURA 23 - CONCENTRAÇÃO DE NÍQUEL E COBRE NA CLASSE - $1,70 + 0,850 \text{ mm}$, DO LOTE PCB1, UTILIZANDO DOIS MÉTODOS DE EXTRAÇÃO: ISO 11466, USEPA 3050B.....	40
FIGURA 24 - PERFIL DE AQUECIMENTO PARA OS PROCESSOS DE CALCINAÇÃO.....	41

FIGURA 25 - PERDA DE MASSA POR CALCINAÇÃO NOS QUATRO LOTES DE PCI ANALISADOS (PLACAS DE TELEMÓVEIS (PCB1); MOTHERBOARDS (PCB2); PLACAS DE MEMÓRIA RAM (PCB3); CHIPS (PCB4)).	42
FIGURA 26 - CONCENTRAÇÃO DE OURO OBTIDA NAS DIFERENTES CLASSES GRANULOMÉTRICAS, NOS QUATRO LOTES ANALISADOS (PLACAS DE TELEMÓVEIS (PCB1); MOTHERBOARDS (PCB2); PLACAS DE MEMÓRIA RAM (PCB3); CHIPS (PCB4)).	43
FIGURA 27 - CONCENTRAÇÃO DE COBRE OBTIDA NAS DIFERENTES CLASSES GRANULOMÉTRICAS (PLACAS DE TELEMÓVEIS (PCB1); MOTHERBOARDS (PCB2); PLACAS DE MEMÓRIA RAM (PCB3); CHIPS (PCB4)).	44
FIGURA 28 - OBSERVAÇÕES DO LOTE PCB1. A) - 2,00 + 1,70 mm; B) - 1,70 + 0,85 mm.	45
FIGURA 29 - OBSERVAÇÕES DO LOTE PCB2. A) - 2,00 + 1,70 mm; B) - 0,85 mm.	45
FIGURA 30 - OBSERVAÇÕES DO LOTE PCB3. A) - 1,70 + 0,85 mm; B) - 0,85 mm.	46
FIGURA 31 - OBSERVAÇÕES DO LOTE PCB4. A) - 2,00 + 1,70 mm; B) PORMENOR DA CLASSE - 2,00 + 1,70 mm; c) - 1,70 + 0,85 mm; d) - 0,85 mm.	46
FIGURA 32 - CONCENTRAÇÕES INICIAL E FINAL DE OURO, APÓS A AÇÃO DE SULFATO FERROSO.	47
FIGURA 33 - CONCENTRAÇÃO INICIAL E FINAL DE OURO, APÓS AÇÃO DO NITRITO DE SÓDIO.	48
FIGURA 34 - CONCENTRAÇÃO DE COBRE NA SOLUÇÃO AQUOSA E ORGÂNICA, NO DECORRER DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO.	49
FIGURA 35 - RENDIMENTO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO.	49
FIGURA 36 - CONCENTRAÇÃO DE COBRE NA SOLUÇÃO AQUOSA E ORGÂNICA, NO DECORRER DO PROCESSO DE REEXTRAÇÃO.	50
FIGURA 37 - RENDIMENTOS DO PROCESSO DE REEXTRAÇÃO.	51
FIGURA 38 - CONCENTRAÇÃO DE COBRE NA SOLUÇÃO AQUOSA, EM DIFERENTES PERÍODOS DE ANÁLISE.	52
FIGURA 39 - RENDIMENTOS DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO.	52

GLOSSÁRIO

Abs – Absorvância

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

[Ag] – Concentração de prata

[Ag]_{corr} – Concentração de prata corrigida

[Ag]_{média} – Concentração de prata média

[Au] – Concentração de ouro

[Au]_{corr} – Concentração de ouro corrigida

[Au]_{média} – Concentração de ouro média

[Au]_i – Concentração de ouro inicial

[Au]_f – Concentração de ouro final

[Cu] – Concentração de cobre

[Cu]_{corr} – Concentração de cobre corrigida

[Cu]_{média} – Concentração de cobre média

[Cu]_{aquosa} – Concentração de cobre na fase aquosa

[Cu]_{aquosa global} – Concentração global de cobre na fase aquosa

[Cu]_{aq.i.} – Concentração de cobre na fase aquosa inicial

[Cu]_{aq.f.} – Concentração de cobre na fase aquosa final

[Cu]_{orgânica} – Concentração de cobre na fase orgânica

[Cu]_{orgânica global} – Concentração global de cobre na fase orgânica

[Cu]_{org.i.} – Concentração de cobre na fase orgânica inicial

[Cu]_{org.f.} – Concentração de cobre na fase orgânica final

[Cu]_i – Concentração de cobre inicial

[Cu]_f – Concentração de cobre final

EAA – Espectrofotometria de absorção atômica

EEE – Equipamentos Elétricos e Eletrônicos

[FeSO₄] – Concentração da solução de sulfato ferroso.

ISO – *International Standardization Association*

m_{Au} – Massa de ouro

m_{Cu} – Massa de cobre

m_{FeSO₄} – Massa de sulfato ferroso

m_{NaNO₂} – Massa de nitrito de sódio

[NaNO₂] – Concentração da solução de nitrito de sódio

[Ni] – Concentração de níquel

[Ni]_{corr} – Concentração de níquel corrigida

[Ni]_{média} – Concentração de níquel média

PBDE – *Polybrominated dyphenil ethers*

PBB – *Polybrominated byphenils*

PCB – *Printed Circuit Boards*

PCI – Placas de Circuito Impresso

RAM – *Random Access Memory*

REEE – Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos

RoHS – *Restriction of Hazardous Substances*

UE – União Europeia

UFC – Unidades Formadoras de Colônias

USEPA – *United States Environmental Protection Agency*

V_{aquosa} – Volume de solução aquosa

$V_{\text{orgânica}}$ – Volume de solução orgânica

$V_{\text{aq.i.}}$ – Volume de solução aquosa inicial

$V_{\text{aq.f.}}$ – Volume de solução aquosa final

V_{FeSO_4} – Volume de solução de sulfato ferroso

V_{NaNO_2} – Volume de solução de nitrito de sódio

V_{NaOH} – Volume de solução de NaOH

$V_{\text{org.i.}}$ – Volume de solução orgânica inicial

$V_{\text{org.f.}}$ – Volume de solução orgânica final

[Zn] – Concentração de zinco

[Zn]_{corr} – Concentração de zinco corrigida

[Zn]_{média} – Concentração de zinco média

λ – Comprimento de onda

1. ORGANIZAÇÃO DA TESE

O conteúdo de cada capítulo do presente documento encontra-se descrito abaixo.

INTRODUÇÃO:

Análise da situação atual dos REEE no mundo e relevância do presente estudo; apresentação dos processos extrativos existentes, com referência de diversos estudos publicados.

OBJETIVOS:

Apresentação dos principais objetivos do estudo.

METODOLOGIA:

Descrição de todas as etapas que constituem o presente estudo, com apresentação dos diversos procedimentos e equipamentos utilizados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Apresentação dos resultados obtidos para os diversos procedimentos efetuados, associados a um conjunto de considerações críticas.

CONCLUSÕES:

Exposição das principais conclusões retiradas e adquiridas com o presente estudo.

CONSIDERAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS:

Apresentação de algumas sugestões para a execução de trabalhos futuros nesta área.

REFERÊNCIAS:

Conjunto de artigos, livros e páginas web consultadas para a compreensão dos procedimentos implementados e para a redação fundamentada do presente documento.

2. INTRODUÇÃO

2.1. ENQUADRAMENTO E RELEVÂNCIA DO ESTUDO

O fluxo de Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (REEE), definido no Decreto-Lei nº67/2014, de 7 de maio, como “quaisquer Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (EEE) que constituam resíduo (quaisquer substância ou objeto de que o detentor se desfaz ou tem a intenção ou obrigação de se desfazer), incluindo todos os componentes, subconjuntos e materiais consumíveis que fazem parte integrante do produto no momento que é descartado”, quer devido a uso intensivo, quer devido ao aparecimento de novas opções no mercado, tem vindo a aumentar nos últimos anos, em virtude do rápido desenvolvimento da indústria dos EEE (Gaidajis, Angelakoglou, & Aktsoğlu, 2010; Yu & Xian, 2011).

Em 2006, a produção mundial de REEE encontrava-se entre as 20 e 50 Mt, estimando-se que, ao nível da União Europeia (UE), em 2007, sejam considerados como resíduo cerca de 6,5 Mt de EEE por ano, com um crescimento, a cada 5 anos, de 16-28%, prevendo-se que, em 2015, se gerem cerca de 12 Mt de REEE, das quais 9,8 M corresponderão a resíduos de computadores, telemóveis e televisões (Dalrymple et al., 2007; Gaidajis et al., 2010; Ongondo, Williams, & Cherrett, 2011; Robinson, 2009). Quantidades desta ordem de grandeza acarretam vários problemas de poluição, em virtude da elevada quantidade de matéria poluente que contêm. Entre os constituintes que geram mais preocupação encontra-se o chumbo, cádmio, mercúrio e crómio hexavalente, assim como os compostos polibromados, tais como os bifelinos polibromados (PBB) e os éteres difenílicos polibromados (PBDE), sendo estes últimos usados como retardadores de chama. Para este conjunto de substâncias foi mesmo publicada, em 2002, e adotada em fevereiro de 2003, a Diretiva Comunitária 2002/95/CE (recentemente alterada pela Diretiva 2011/65/UE), que introduziu a RoHS (*Restriction of Hazardous Substances*), de maneira a restringir o uso destas substâncias nos EEE, como forma de reduzir os impactos destes poluentes no seu fim de vida. O estado atual de crescimento de produção de REEE, os riscos associados aos mesmos e as suas repercussões têm sido alvo de estudo em vários países (Gaidajis et al., 2010; Ongondo et al., 2011).

Mais recentemente, na Diretiva 2012/19/UE (transposta para a legislação portuguesa pelo DL nº 69/2014, de 7 de maio, que revoga o DL nº 79/2013, de 11 de junho), que vem alterar a Diretiva Comunitária 2002/96/CE, é reiterada a ideia de que, em virtude da rápida substituição de EEE nos dias de hoje, devido aos avanços tecnológicos nesta área, o conteúdo em substâncias perigosas não deve ser negligenciado, apesar de a RoHS ter tido um papel fundamental neste aspeto, e que a correta reciclagem de REEE ainda não é efetuada com o nível de eficiência requerido, havendo, por isso, a perda de recursos valiosos. O objetivo desta diretiva é apelar, não só ao consumo e produção sustentável de EEE, mas também apelar ao aumento da performance ambiental de todos os operadores envolvidos no ciclo de vida dos EEE, nomeadamente aos fabricantes, para que atuem inicialmente no *design* dos produtos, de forma a prevenir desde logo a introdução de substâncias poluentes (através de *Ecodesign*) e a facilitar a sua reutilização e os processos de reciclagem dos REEE resultantes, distribuidores, consumidores e operadores envolvidos na recolha e tratamento de REEE. Esta diretiva pretende ainda que os produtores sejam os responsáveis pela receção e pela criação de sistemas de reciclagem dos equipamentos, fechando o *loop* do ciclo de vida dos EEE.

Atualmente, as principais opções para a gestão de REEE, sempre que possível tendo como objetivo o cumprimento da hierarquia dos resíduos, estabelecida no DL 178/2006, alterado pelo DL 73/2011, envolvem a redução da produção da quantidade de REEE enviados para tratamento, a sua reutilização, quando os equipamentos já não possuem utilidade para o atual proprietário, podendo ser oferecidos a escolas ou instituições, de forma a prolongar o seu tempo de vida, podendo mesmo ser reconicionados, quando equipamentos usados são desmantelados, limpos, reparados e testados, com vista a uma nova utilização; preparação para e reciclagem, envolvendo o desmantelamento ou destruição dos REEE, com vista à recuperação de materiais; outros tipos de valorização, e eliminação, através de incineração ou deposição em aterro, sendo estas duas últimas as menos aconselhadas.

A Diretiva 2012/19/UE estabelece que, para se evitar a perda de recursos e degradação ambiental, devem ser estabelecidas metas ambiciosas para a recolha de REEE, com base na quantidade produzida, e garantir que lhes é dado o devido tratamento. Os estados membros devem desenvolver estratégias para minimizar a eliminação de REEE em conjunto com os resíduos sólidos urbanos, garantindo o seu correto tratamento e atingir elevadas taxas de recolhas nas várias categorias de REEE descritas no documento. Esta diretiva estabelece que, até 31 de dezembro de 2015, continue a ser aplicável uma taxa de recolha de 4 kg/habitante/ano de REEE, instituindo também que, a partir de 2016, deve ser assegurada uma taxa de recolha mínima de 45%, expressa com base no peso total de EEE introduzidos no mercado nos últimos três anos, num dado estado-membro. A partir de 2019, a taxa de recolha mínima anual deve ser de 65%, expressa na mesma base, ou de 85% dos REEE gerados no território de um dado estado-membro. Em Portugal, foram implementadas as metas de recolha estabelecidas pela referida diretiva, para cada categoria de REEE e em diferentes períodos de tempo, e que podem ser consultadas no anexo III do DL 64/2014. Além disso, os produtores são incentivados a incluir quantidades crescentes de material reciclado na criação de novos equipamentos.

De entre todas as opções existentes para o fim de vida dos EEE, a reciclagem apresenta-se como uma alternativa extremamente válida, tendo em vista a recuperação de materiais com valor, além de trazer outros benefícios, em particular os ambientais (Robinson, 2009). A *Environmental Protection Agency* (EPA) identificou que o uso de aço e ferro reciclado traz uma grande quantidade de mais-valias, nomeadamente na poupança de energia e reduções, quer nos resíduos gerados, quer na poluição causada, em virtude da redução de extração de matérias-primas (Cui & Forssberg, 2003).

De entre todos os materiais encontrados nos REEE, é nos seus constituintes metálicos que reside um dos maiores interesses da reciclagem. Particularmente, as placas de circuito impresso (PCI), apresentam na sua constituição alguns metais nobres ou preciosos, cuja recuperação é, não só interessante do ponto de vista económico, mas também necessária do ponto de vista ambiental, de forma a garantir a obtenção destes metais através de uma via alternativa às fontes naturais existentes (Oliveira, 2012). Na **Figura 1** apresentam-se os valores de concentrações mássicas de alguns metais, quer de base, quer preciosos, apresentados por vários autores. É visível a diferença entre quantidades de metais de base (cobre, zinco, níquel), relativamente aos metais preciosos.

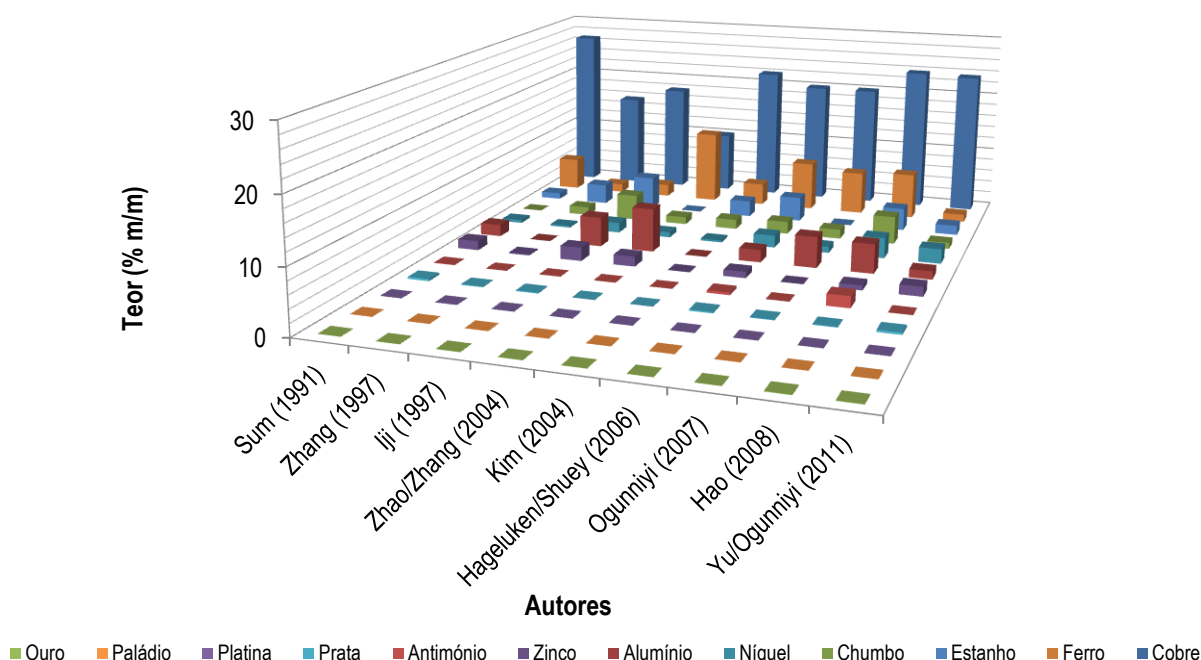


Figura 1 - Teor de diferentes metais presentes nas PCI, de acordo com vários autores (Adaptado de Zhang et al. 2012).

Alguns metais-não ferrosos já são largamente recuperáveis através de reciclagem (von Gleich & Ayres, 2006). A ocorrência deste tipo de metais é elevada, principalmente ao nível de aplicações eletrônicas, tais como condutores, soldas, isoladores, (por exemplo dielétricos), entre outros. O cobre é dos constituintes mais comuns em equipamentos elétricos e eletrônicos, sendo aplicado numa vasta gama de funções, como cabos, fios, transformadores, entre outros (von Gleich & Ayres, 2006). A recuperação deste metal tem ganho importância com o decorrer dos anos em virtude da redução das fontes naturais do mesmo. Em 1999, na Alemanha, foram recuperadas 391 000 toneladas de cobre de sucata e produtos intermediários contendo cobre, em oposição às 305 000 toneladas obtidas de fontes naturais (von Gleich & Ayres, 2006).

Outro constituinte de interesse é o alumínio, que, à parte do cobre, é o material mais usado para a conceção dos EEE, seja na sua forma pura ou numa das suas ligas. A sua reciclagem pode ser vantajosa se os custos de remoção manual forem razoáveis, uma vez que é um material interessante em virtude do seu valor e da capacidade de poder ser reciclado. Um passo importante no desmantelamento é assegurar a correta separação do alumínio das suas ligas, para garantir um elevado nível de pureza no processo de reciclagem (von Gleich & Ayres, 2006).

A tendência de miniaturizar leva a que a presença destes materiais em componentes isolados seja cada vez mais reduzida, tornando a sua separação unicamente por desmantelamento cada vez mais difícil (von Gleich & Ayres, 2006).

Neste tipo de equipamentos também é possível encontrar e extrair metais preciosos, em virtude da sua utilização pela elevada condutividade e estabilidade química (nomeadamente resistência à corrosão), como por exemplo ouro, prata, platina e paládio, que podem ser mais frequentemente encontrados em contactos nas PCI. As aplicações são as mais variadas, desde contactos de relés e interruptores (sobretudo utilizando metais do grupo da platina, ou seja, ruténio, ródio, paládio, ósmio, irídio e platina) ou sensores para avaliar grandeza elétrica como função da temperatura

(von Gleich & Ayres, 2006). De entre o conjunto de metais preciosos existentes, o ouro é aquele que torna mais atrativa a sua extração, já que, apesar de se encontrar em espessuras muito pequenas (cerca de 10 a 30 µm em uniões de componentes), a sua utilização é muito frequente. Apesar da aplicação de metais preciosos para fins de eletrônica estar a decrescer, é possível encontrar uma alta proporção destes metais em equipamentos de áudio e vídeo, processamento de dados e equipamentos de medida, entre outras aplicações (von Gleich & Ayres, 2006).

Atualmente, a valorização de REEE encontra-se dividida em três etapas chave, sendo elas o desmantelamento, que se caracteriza por ser um processo seletivo, focando-se na extração de componentes com características de perigosidade ou com valor, enriquecimento, pelo qual, através de processos mecânicos e/ou metalúrgicos, se efetua uma concentração do material de interesse, e a refinação, na qual os materiais são purificados, através de processos químicos, de forma a serem aceites para a função a que se destinam (Cui & Forssberg, 2003; He et al., 2006). De forma a proceder à recuperação dos metais existentes, principalmente nas PCI, recorre-se a processos físicos e mecânicos, ou a processos metalúrgicos, tais como a pirometalurgia, hidrometalurgia, e, mais recentemente, a biometalurgia, ou a uma combinação destes.

2.2. PROCESSOS EXTRATIVOS

2.2.1. PROCESSOS FÍSICOS E MECÂNICOS

Este conjunto de processos é utilizado nas etapas de desmantelamento e enriquecimento, já que se foca na preparação dos constituintes dos REEE para posterior refinação. Cui & Forssberg (2003) estudaram intensivamente processos de desmantelamento físico de REEE, afirmando que a criação de um sistema viável de valorização mecânica dependeria de uma eficiente separação dos constituintes dos mesmos, tendo em conta as suas diferentes características físicas, sendo, para tal, essencial uma caracterização do material admitido nesse mesmo sistema. Feldmann et al. (1999) apresentaram diferentes ferramentas inovadoras na área do desmantelamento. A **Figura 2** ilustra o processo de desmantelamento de REEE utilizado pela *Ragn-Sells Elektronikåtervinning AB*, na Suécia.

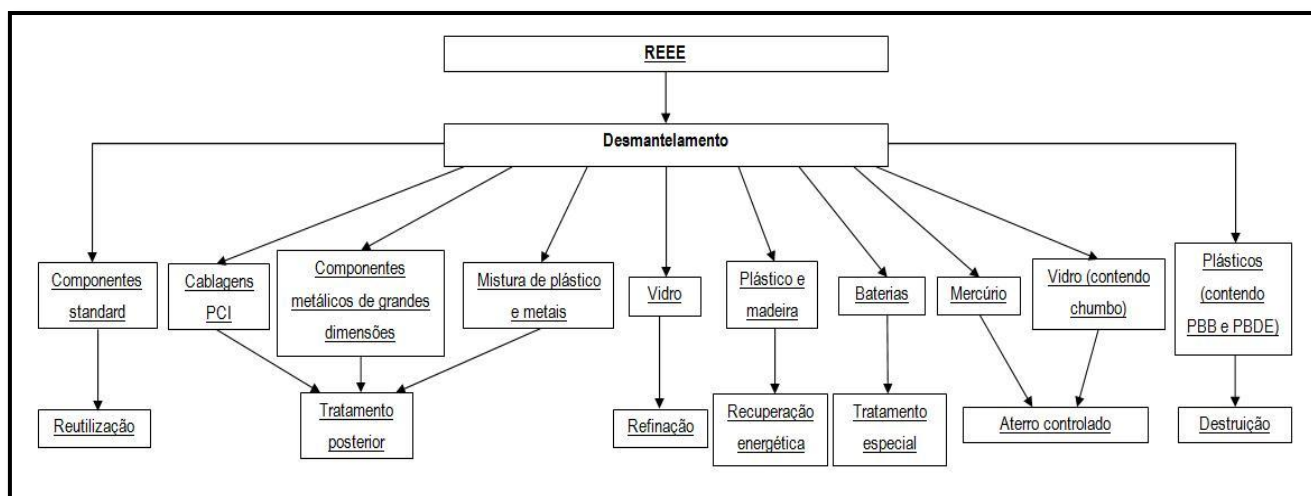


Figura 2 - Processo de desmantelamento efetuado na *Ragn-Sells Elektronikåtervinning AB* (Adaptado de He et al. 2006).

Pela imagem apresentada é possível verificar que todos os componentes e materiais presentes nos REEE são separados, sendo-lhes dado o tratamento adequado. Componentes perigosos, como mercúrio, PBB e PBDE são removidos, componentes com valor são sujeitos a tratamentos posteriores, tais como as PCI, cablagens e misturas de metais e plástico. Componentes ainda viáveis podem ser reutilizados numa outra aplicação (He et al., 2006).

Estes processos incluem atividades de crivagem (*screening*), utilizando crivo rotativo ou *trommel*, separação por forma, separação magnética (para metais ferrosos) e por condutividade elétrica/correntes de Foucault (para metais não ferrosos), separação por densidade, geralmente com recurso a líquidos densos, água ou ar, entre outras técnicas (Cui & Forssberg, 2003).

Ventura (2014) efetuou um estudo envolvendo a aplicação de processos físicos na recuperação de metais (no caso ouro e cobre) de placas de circuito impresso. Neste estudo, foram aplicados processos de desmantelamento das PCI, cominuição, classificação granulométrica, aplicando, posteriormente, processos de separação magnética, que removeu a fração ferromagnética do material, e separação hidrogravítica, através de uma mesa oscilante do tipo *Wilfey*, na qual se estudou a influência do caudal de água e da inclinação utilizado na recuperação de metais. Os resultados obtidos permitiram concluir que a maior concentração de metal ocorre para a classe granulométrica de $- 1,70 + 0,425$ mm, e uma inclinação de $3,5^\circ$ e um caudal de água de 10,5 L/min permitem uma recuperação máxima, em termos mássicos, de 69% e 81%, para ouro e cobre, respetivamente.

2.2.2. PROCESSOS PIROMETALÚRGICOS

Os processos pirometalúrgicos incluem a incineração, pirólise, fusão, sinterização e reações gasosas a elevadas temperaturas. Este conjunto de processos permite a volatilização de impurezas, possibilitando a concentração dos metais de interesse em escórias, posteriormente refinadas (Syed, 2012; H.M. Veit, 2005). A seleção do processo depende da composição do material e de condições termodinâmicas, cinéticas e ambientais associadas a cada processo (Nassaralla, 2001). Embora a pirometalurgia seja o método de eleição para a refinação de minérios de alta qualidade, esta acarreta alguns problemas operacionais, tais como alto custo de investimento e uso de energia, bem como problemas ambientais associados à volatilização dos metais sobre a forma de cloretos, e à emissão de óxidos de azoto (NO_x), dióxido de enxofre (SO_2), monóxido de carbono (CO) e dioxinas e furanos, resultantes da degradação térmica dos polímeros que constituem as placas, e baixo nível de pureza final dos metais extraídos (Nassaralla, 2001; Oliveira, 2012).

Atualmente existem unidades industriais em operação em alguns locais do mundo, apresentando-se, de seguida duas delas. No estudo de Veldhuizen e Sippel (1994), refere-se a unidade industrial no Quebec, Canadá, onde a empresa *Noranda Inc.* realiza a reciclagem de cerca de 100 000 t/ano de REEE. Consiste na introdução do material num banho de metal fundido a 1250°C , que sofre agitação através da introdução de ar, com 39% de oxigénio. Nestas condições é possível converter impurezas, incluindo ferro, zinco e chumbo, em óxidos, que se fixam numa escória à base de sílica, que é posteriormente arrefecida e triturada, para que possam recuperar-se os referidos metais (Cui & Zhang, 2008). À saída obtém-se cobre fundido, denominado cobre negro, contendo mais de 80% de Cu, que poderá ser purificado até 95% ("Cu blister"), sendo de seguida sujeito a uma afinação térmica, que permite a obtenção de valores de pureza superiores a 99%. O cobre obtido, que ainda contém metais preciosos (ouro, prata, platina e paládio), é refinado por via hidrometalúrgica, contemplando uma etapa de lixiviação, seguida de eletrólise. Após estes processos, é obtido

cobre de elevada pureza (99,99%), ficando os metais preciosos sob a forma de resíduo (lamas da lixiviação), sendo enviados para unidades específicas para a sua refinação e purificação (Oliveira 2012).

A *Umicore*, em Hoboken, na Bélgica, tem como uma das suas áreas de atividade a recuperação de metais preciosos de resíduos eletrônicos, sendo que os REEE representam cerca de 10% das 250 000 t/ano admitidas nesta instalação (Hagelüken, 2005), onde se incluem resíduos industriais diversos, ricos em metais, e subprodutos de indústrias de metais não-ferrosos. Nesta unidade, existem duas linhas de operação distintas: as PMO (*Precious Metals Operations*) e as BMO (*Base Metals Operations*). As PMO focam-se em obter rendimentos otimizados, a custos reduzidos, estando afinadas para a eficiente refinação de uma vasta gama de materiais, incluindo metais preciosos. O processo inicia-se no forno *IsaSmelt*, que consiste num banho de metal fundido, a temperaturas entre 1000 e 1200°C, ao qual se adiciona ar rico em oxigénio e coque, como agente redutor dos metais. Os plásticos e outros agentes orgânicos funcionam como fonte energética e de poder redutor, reduzindo as necessidades de coque e de energia. No final do processo, resultam lingotes de cobre, dos quais se separam todos os restantes metais, que permanecem concentrados numa escória de chumbo, que é posteriormente processada nas BMO. O cobre é extraído através de processos de lixiviação e eletrodeposição, dos quais resulta um resíduo de metais preciosos, que é enviado para um posterior processo de refinação. As BMO estão programadas para processarem de forma flexível os subprodutos das PMO, tendo por base um alto-forno, de onde são retirados lingotes de chumbo de baixa pureza, enviados para a refinaria de chumbo, onde se obtém chumbo puro, através do processo de *Harris*. Este processo, concebido e patenteado por Henry Harris, em 1919, divide-se em duas etapas: um tratamento inicial feito em base seca, onde o chumbo impuro é adicionado a uma mistura fundida de hidróxido de sódio e cloreto de sódio, que possibilita a saturação destes sais com impurezas e a sua separação do chumbo, através de decantação, e um tratamento secundário, em base húmida, em que é feito o tratamento dos sais usados no tratamento anterior (Matthias, 1929). Os resíduos deste processo, contendo metais como selénio, índio e telúrio, são enviados para uma outra instalação, para refinação (Cui & Zhang, 2008; Hagelüken, 2005).

2.2.3. PROCESSOS HIDROMETALÚRGICOS

O nascimento da hidrometalurgia remonta ao período em que a principal ocupação dos alquimistas era de transmutar metais em ouro. Muitos dos processos por eles utilizados eram, na verdade, processos hidrometalúrgicos (Habashi, 2005). Um dos acontecimentos que marcou o início da hidrometalurgia foi a invenção da água-régia (mistura de ácido clorídrico e ácido nítrico, mais comumente 3:1 V/V, capaz de dissolver ouro) pelo alquimista árabe Jabir Ibn Hayyan, no século VIII, solução ainda hoje usada para refinação deste metal. Madenoglu concluiu, em 2005, que a maior extração de cobre e ouro de PCI era atingida com recurso à utilização de água-régia (Tuncuk, Stazi, Akcil, Yazici, & Deveci, 2012). Na Idade Média, Vannoccio Biringuccio descreveu o processo de lixiviação utilizado em certos solos contendo matéria orgânica em decomposição para a extração de nitrato de potássio, essencial à produção de pólvora (Habashi, 2005).

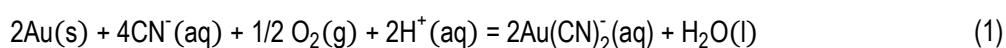
A hidrometalurgia tem sido a área com maior atividade de investigação no que respeita aos processos de recuperação de metais de REEE. Comparativamente a outros processamentos de natureza metalúrgica, a hidrometalurgia apresenta-se como mais exata, mais previsível, mais facilmente controlável, com reduzido impacto

ambiental e com menor capital de investimento, oferecendo elevadas taxas de recuperação, para explorações em pequena escala (Cui & Zhang, 2008; Tuncuk et al., 2012; Yamane, 2012).

Os principais passos de um procedimento hidrometalúrgico englobam um conjunto de processos de lixiviação, ácida ou cáustica, do material sólido, sendo as soluções resultantes submetidas a processos de purificação, de forma a remover impurezas, e a concentrar os metais de interesse, através, nomeadamente, de extração por solventes, adsorção e permuta iónica. As soluções finais são então tratadas por diversos processos, tais como redução química e cristalização para remoção dos metais (Cui & Zhang, 2008; Oliveira, 2012; Syed, 2012; Yamane, 2012).

Tal como referido, o primeiro passo de qualquer rota hidrometalúrgica é a aplicação de um processo de lixiviação, com vista à extração do conteúdo solúvel de um sólido, através da utilização de um agente solubilizante. Uma vez que a presença de metais preciosos em REEE é apreciável, e tendo como principal objetivo do processo de lixiviação a solubilização dos mesmos, os agentes lixiviantes mais comuns são o cianeto, halogenetos, tioureia e tiosulfato (Cui & Zhang, 2008; Syed, 2012). A escolha do agente lixiviante deve ser feita de acordo com alguns critérios, sejam eles económicos (custo de investimento, disponibilidade e outros custos associados), de aplicabilidade processual (limitações, reciclabilidade, aplicabilidade em grande escala) e de toxicidade (em termos de manuseamento e de impactes ambientais) (Gos & Rubo, 2000).

A capacidade do cianeto de dissolver ouro foi reconhecida no ano de 1783 pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele, mas o processo de cianetação para extração deste metal apenas foi patenteado em 1887, por John Stewart MacArthur. A aplicação do processo de cianetação, a nível global, levou a um enorme crescimento na produção de ouro entre 1900 e 1910 (Habashi, 2005; Yamane, 2012). A dissolução do ouro através de cianetação é um processo que necessita de um agente oxidante, como por exemplo o oxigénio, em combinação com o agente complexante, neste caso, o cianeto, usado geralmente na forma de sal (NaCN , KCN ou $\text{Ca}(\text{CN})_2$), capaz de estabilizar o ião auroso em solução. O processo de cianetação caracteriza-se por depender de diferentes variáveis, tais como a concentração de cianeto e oxigénio, o pH, temperatura e velocidade de agitação, podendo ser descrito pela reação 1 (Yamane, 2012)



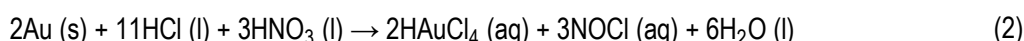
Dorin & Woods (1991), concluíram que a máxima dissolução de ouro em cianeto era obtida para pH 10 – 10,5, e que a ordem de atividade para metais nobres é $\text{Au} > \text{Ag} > \text{Pd} > \text{Pt}$.

As principais desvantagens do processo de cianetação prendem-se, por um lado, com a toxicidade do cianeto, quer na sua forma livre (CN^-), quer na forma de cianeto de hidrogénio (HCN), letal ao homem em concentrações de 50 a 200 mg/L e 100 a 300 mg/L, respetivamente. Por outro lado, o cianeto não é um ião seletivo do ouro. Reage também com outros constituintes, como por exemplo o cobre, que se encontram, geralmente, em concentrações superiores à do ouro, levando a um consumo excessivo de cianeto (Yamane, 2012). A **Tabela 1** apresenta um conjunto de alternativas ao cianeto.

Tabela 1 - Alternativas ao cianeto (Adaptado de Hilson and Monhemius 2006).

Reagente	Gama de concentrações	Gama de pH	Química	Nível de pesquisa	Extensão de comercialização
Amônia	Alta	8 - 10	Simples	Baixo	Testes piloto, +100 °C
Amônia/cianeto	Baixa	9 - 11	Simples	Extensiva	Aplicado a minérios contendo Cu e Au
Tiosulfato de amônia	Alta	8,5 - 9,5	Complexa	Extensiva	Semi-comercial
Sulfito de sódio	Alta	8 - 10	Simples	Baixo	Limitada historicamente
Malononitrilo	Moderada	8 - 9	Relativamente complexa	Baixa	Nenhuma
Polissulfetos alcalinos	Alta	8 - 9	Pouco definida	Baixo	Nenhuma
Hipoclorito/cloreto	Alta concentração de cloreto	6 - 6,5	Bem definida	Extensiva	Histórica e moderna
Bromocianeto	Alta	6 - 7	Pouco definida	Histórica	Histórica
Iodeto	Alta	3 - 10	Pouco definida	Baixo	Nenhuma
Bissulfato/dióxido de enxofre	Alta	4 - 5	Relativamente simples	Baixo	Nenhuma
Bactérias	Alta	7 - 10	Relativamente complexa	Baixo, em crescimento	Nenhuma
Ácidos orgânicos naturais	Alta	5 - 6	Relativamente complexa	Baixo	Nenhuma
DMSO, DMF	Pouco definida	7	Pouco definida	Muito baixo	Nenhuma
Bromo/brometo	Alta	1 - 3	Bem definida	Baixo	Histórica
Tiourea	Alta	1 - 2	Bem definida	Relativamente popular	Algumas concentrações
Tiocianato	Baixa	1 - 3	Bem definida	Baixo	Nenhuma
Água-régia	Alta	<1	Bem definida	Baixo	Aplicação analítica e em refinação
Cloreto de ferro	Alta	<1	Bem definida	Baixo	Lamas de cobre eletrolíticas
Processo Haber	Pouco definida	-	Sob patente	Sob patente	Nenhuma
Lixivante "Bio-D"	Pouco definida	-	Sob patente	Sob patente	Nenhuma
Cloragem a alta temperatura	Alta	6 - 7	Simples	Histórica	Histórica

A utilização de halogenetos (fluoreto, cloreto, brometo, iodeto e astateto) para a solubilização de ouro já era utilizada anteriormente ao processo de cianetação, sendo que, à exceção do astateto e do fluoreto, todos os restantes halogenetos foram testados ou usados para a remoção de ouro, com destaque para o cloreto, que tem sido alvo de aplicações industriais, a uma escala significativa. O uso de elevadas concentrações de cloreto, baixo valor de pH, altas temperaturas e elevadas áreas superficiais favorecem o processo de lixiviação (Cui & Zhang, 2008; Hilson & Monhemius, 2006). O processo tradicional e mais usado, tendo em conta a utilização de cloreto, é o método com recurso a água-régia. A reação 2 representa a interação do ácido clorídrico e do ácido nítrico com o ouro, originando ácido cloroáurico, que em solução originará o ião tetracloroaurato (AuCl_4^-).

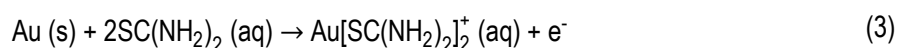


Embora a lixiviação por ação de cloretos seja mais rápida do que utilizando cianetos, a sua aplicação é mais difícil em virtude de ser necessária a utilização de equipamento em material resistente às condições altamente corrosivas que se geram, e de se gerar cloro gasoso, altamente prejudicial à saúde e que necessita de ser devidamente controlado (Cui & Zhang, 2008; Sheng & Etsell, 2007; Syed, 2012; Y. Zhang et al., 2012).

O brometo foi reconhecido como um possível agente solubilizante do ouro em 1846, mas a sua aplicação apenas foi considerada recentemente. Apesar de a sua utilização possuir algumas vantagens, tais como rápida lixiviação e ser passível de ser utilizado numa vasta gama de valores de pH, ocorre um grande consumo de reagentes e tem associado um elevado custo de aquisição de equipamento capaz de isolar os compostos tóxicos prejudiciais à saúde (Syed, 2012; Y. Zhang et al., 2012).

A aplicação de iodeto na lixiviação de ouro tem sido pouco utilizada e tem gerado pouca investigação em virtude do seu elevado custo, embora a velocidade de lixiviação seja bastante mais elevada do que com recurso a cianeto e os complexos formados com o ouro sejam os mais estáveis (de entre os halogenetos) em condições aquosas (Syed, 2012; Y. Zhang et al., 2012).

Uma alternativa à utilização do processo de cianetação que tem vindo a criar expectativas, ao longo dos últimos anos, é a utilização de tioureia. Em contacto com este reagente, o ouro forma fortes complexos catiónicos, em meio ácido, de acordo com a reação 3, sendo necessária a presença de um oxidante (iões férricos ou peróxido de hidrogénio) (Ubalini et al. 1998).

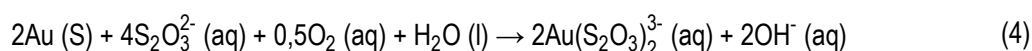


Contudo, a utilização deste agente lixiviante está sujeita a condições restritas, tais como valor de pH, uma vez que, em condições alcalinas, ocorre a sua decomposição em sulfuretos e cianamida, e, em condições ácidas, pode ocorrer a sua oxidação, por ação dos agentes oxidantes já referidos, em dissulfeto de formamidina e enxofre elementar, que, embora acelere o processo de lixiviação do ouro, acaba por formar uma camada que rodeia as partículas do metal,

inibindo a sua solubilização (Ubalini et al., 1998; Y. Zhang et al., 2012). Outros fatores que afetam o processo são o potencial redox, a concentração de tiourea e o tempo de lixiviação (Hilson & Monhemius, 2006; Syed, 2012).

Comparativamente ao processo de cianetação, esta via apresenta menor toxicidade, o que contribui para um menor impacto ambiental, menor sensibilidade a metais de base e maior taxa de solubilização de ouro e prata, associada a cinéticas mais rápidas. No entanto, o grande consumo de tiourea, aumentado pela sua degradação por ação dos agentes oxidantes, o custo mais elevado e a falta de desenvolvimento no processo de recuperação do ouro da solução têm impedido que este reagente se torne uma alternativa viável ao processo de cianetação e a outros processos mais atrativos (Juarez & Dutra, 2000; Lee, Kim, & Oh, 1997; Syed, 2012).

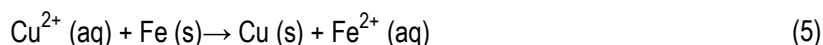
Como alternativa à utilização do cianeto, é também possível efetuar a lixiviação de metais recorrendo a tiosulfato, tendo como vantagem uma redução do impacto ambiental associado a este processo, tendo alta seletividade e toxicidade e corrosividade reduzidas (Abbruzzese, Massidda, Vegli, & Ubalini, 1995; Breuer & Jeffrey, 2000; Feng & Van Deventer, 2002; Y. Zhang et al., 2012). No processo de lixiviação usando tiosulfato, podem ser considerados dois tipos deste reagente, o tiosulfato de sódio ou tiosulfato de amónia. Na presença de oxigénio, o ouro formará um complexo aniónico estável, de acordo com a reação 4:



Estudos efetuados com este reagente mostram que o complexo formado é bastante estável em condições alcalinas, uma vez que o tetrionato formado em virtude da presença do cobre, regenerar-se-á em tiosulfato, em cerca de 60%. Desta forma, o processo deve ser conduzido numa gama de pH entre 8,5 e 10,5 (Abbruzzese et al., 1995; Cui & Zhang, 2008).

Apesar de, na presença de amónia, e utilizando o cobre como agente oxidante, se conseguirem obter taxas de lixiviação aceitáveis, a utilização de tiosulfato é um processo, em geral, lento, e que acarreta um elevado consumo de reagentes, tornando o processo inviável economicamente, para além de que os processos químicos associados ao sistema amónia-tiosulfato são bastante complexos, em virtude da presença simultânea de ligantes complexantes, o par oxidação redução Cu (II) – Cu (I) e a possibilidade da decomposição oxidativa do tiosulfato (Cui & Zhang, 2008; Feng & Van Deventer, 2002; Kantar, 1999; Syed, 2012; Y. Zhang et al., 2012).

A utilização de processos hidrometalúrgicos para a obtenção de cobre iniciou-se no século XVI, com a aplicação de processos de lixiviação à pirite contendo cobre, e a sua precipitação da solução, processo já utilizado pelos alquimistas no século VII, recorrendo a ferro, processo esse que assenta na reação 5 (Habashi, 2005).



Mais tarde, no início do século XX, a hidrometalurgia do cobre recebeu particular atenção, com a aplicação de processos de lixiviação, recorrendo a ácido sulfúrico, e minérios oxidados, no Chile. A solubilização dos sulfuretos de cobre era também mediada pela presença de iões férricos, que atuam como agente oxidante. Em 1916, recorreu-se a

hidróxido de amónio (NH_4OH) para a lixiviação de minérios de cobre. Em 1930, através do processo de *Sullivan*, efetuou-se a lixiviação de sulfureto de cobre recorrendo a soluções de cloreto de ferro (FeCl_3) (Habashi, 2005).

Em 1888, Karl Josef Bayer apresentou um processo para a preparação de óxido de alumínio (Al_2O_3), através do chamado Processo Bayer, reformulado em 1892. Este processo veio substituir o processo descrito por Louis Le Chatelier (originalmente desenvolvido com o objetivo de satisfazer as necessidades da indústria têxtil), uma vez que Karl Bayer percebeu, em 1887, que o hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), se apresentava cristalino, quando precipitado de uma solução alcalina, de fácil filtração e remoção de impurezas. O $\text{Al}(\text{OH})_3$ é depois filtrado, lavado, seco e calcinado, originando Al_2O_3 puro. Este processo é usado ainda hoje para a obtenção de óxido de alumínio (Habashi, 2005).

2.2.4. PROCESSOS BIOMETALÚRGICOS

A biotecnologia tem sido uma das tecnologias mais promissoras na última década numa vasta gama de áreas, uma das quais é a recuperação de metais, já que se apresenta como uma alternativa económica, quer em termos de investimento, quer em termos de uso energético, aos processos de pirometalurgia e hidrometalurgia (Xiang et al., 2010). Embora seja alvo de crescente investigação para uma vasta gama de metais (cobre, níquel, cobalto, zinco, ouro e prata), a ação microbiana ainda é somente utilizada na remoção de sulfuretos metálicos, antes de um tratamento por cianetação, para a recuperação de ouro e prata (Cui & Zhang, 2008; Rohwerder, Gehrke, Kinzler, & Sand, 2003). O processo resulta da capacidade dos microrganismos ligarem os metais à sua superfície celular ou de os transportarem para o meio intracelular através de diferentes mecanismos, podendo, inclusive, promover uma recuperação seletiva de determinados metais (Ehrlich, 1997). A atual ação da biometalurgia foca-se em duas áreas principais: a biolixiviação e a biossorção (Cui & Zhang, 2008).

Faramarzi et al. (2004) publicaram um estudo relativo à viabilidade da remoção de ouro de PCI, utilizando o processo de biolixiviação. O estudo utilizou microrganismos cianogénicos (*C. violaceum*, *P. fluorescens*, *B. megaterium*) na solubilização de metais. Foram feitas análises ao cianeto livre, através de métodos colorimétricos. Os resultados demonstraram que todos os microrganismos utilizados eram capazes de formar cianetos metálicos solúveis em água, com diferentes eficiências, sendo que a *C. violaceum* apresentou valores superiores em relação aos restantes microrganismos em estudo, mobilizando o níquel sob a forma de tetracianoniquelato $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ e o ouro sob a forma de dicianoaurato $[\text{Au}(\text{CN})_2]$, demonstrando que o ouro existente nas PCI pode ser solubilizado por ação de microrganismos, validando este método como uma nova forma de mobilização microbiológica de metais, baseada na capacidade de certos microrganismos formarem HCN (cianeto de hidrogénio).

Ilyas et al. (2007) publicaram um estudo acerca das capacidades lixiviantes de bactérias acidofílicas quimilitotróficas (*Sulfobacillus thermosulfidooxidans*) e acidofílicas heterotróficas (identificadas no estudo com o código A1TSB) em resíduos de PCI. Foram feitos ensaios com amostras previamente lavadas com cloreto de sódio ("washed") e outras às quais não foi feita essa lavagem ("unwashed"). A obtenção de colónias foi realizada através da incubação em meio sólido a 45° C, com agitação de ambos os microrganismos. De forma a adaptar estas colónias aos metais que se previu estarem presentes nos resíduos de PCI (Ag, Al, Au, Cu, Fe, Ni, Pb, Sn, Zn), foram preparadas soluções estéreis de 1 M. Estas soluções foram adicionadas a frascos Erlenmeyer contendo meio sólido, de forma a obter uma concentração final de 10 mM para cada metal. Cada frasco foi inoculado com 1 mL de inóculo, contendo 1×10^7 UFC/mL

e incubado a 45° C em agitação rotativa. Os resultados demonstraram que os metais em maiores concentrações nas PCI possuíam maiores taxas de lixiviação. Além disso, para amostras “unwashed” e usando microrganismos que não foram submetidos ao processo de adaptação aos metais, as taxas de lixiviação de metais era mais reduzidas, sendo que com amostras “washed” e culturas adaptadas os resultados foram mais satisfatórios. A maior eficiência de lixiviação dos metais presentes nas amostras foi obtida usando uma mistura de ambas as bactérias em estudo, apresentando melhores resultados do que utilizando cada grupo de bactérias isoladamente. Também se verificou que as maiores taxas de remoção estavam associadas a maiores taxas de crescimento dos microrganismos, associando-se então a capacidade lixiviante dos mesmos ao seu crescimento. Para uma concentração de PCI de 10 g/L, concentração para a qual se obtiveram melhores resultados, no ensaio com a mistura de ambas as bactérias, foram removidos cerca de 89% de Cu, 81% de Ni, 79% de Al e 83% de Zn.

2.3. RECUPERAÇÃO DE METAIS EM SOLUÇÃO

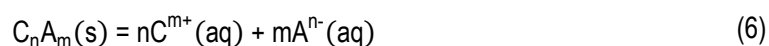
Estando concluído o processo de solubilização dos metais nos resíduos, é então necessário recorrer a métodos para a recuperação dos mesmos das soluções obtidas. Alguns dos métodos encontrados na literatura incluem precipitação seletiva, eletrodeposição, cementação, extração por solventes, adsorção em carvão ativado e permuta iônica. A seleção de processos de recuperação de metais, após o processo de lixiviação, deve ser feita de acordo com a concentração de metais presentes e de impurezas na solução (Tuncuk et al., 2012).

Quinet et al. (2005) estudaram diferentes processos de extração hidrometalúrgica com digestão de metais de resíduos de PCI provenientes de telemóveis, e aplicaram diferentes processos para a recuperação de metais em solução, de maneira a construir um fluxograma ilustrando os passos de uma metodologia hidrometalúrgica. A amostra inicial foi alvo de uma classificação granulométrica, da qual se utilizou a fração mais pequena (- 0,3 mm), uma vez que continha 12,56% de cobre, 0,49% de prata, 0,08% de ouro e 0,04% de paládio. A primeira etapa do processo foi uma digestão usando ácido sulfúrico (1,2, 1,5 e 2 M), feita a 80 °C, usando Fe^{3+} , O_2 e H_2O_2 como agentes oxidantes. Esta digestão teve como objetivo a remoção da grande quantidade de cobre presente na amostra, uma vez que poderia interferir na remoção de metais preciosos. Contudo, este processo provocou que cerca de 30,6 % da prata existente na amostra fosse solubilizada juntamente com o cobre. As condições ótimas do processo de digestão foram: 1,2 M de H_2SO_4 , durante 4,5 horas, a 80 °C, resultando numa concentração final de cobre de 34 g/L. De seguida, o resíduo resultante foi sujeito a uma nova digestão usando duas soluções clorídricas: uma solução 2 M de NaCl, e uma solução 1,4 e 2 M de HCl, ambas a 75 °C durante 3 horas, sendo o agente oxidante o HNO_3 ou H_2O_2 . Desta etapa, cujo objetivo foi a dissolução do paládio presente na amostra, conclui-se que as melhores condições eram a utilização de uma solução 2 M de HCl, usando H_2O_2 como agente oxidante, a uma temperatura de 75 °C, durante 3 horas, resultando numa concentração de paládio na solução de 110 mg/L. Por fim, foram efetuadas duas últimas digestões, usando a fase sólida resultante da digestão com a solução clorídrica: uma digestão com tioureia 0,65 M, a 70 °C, durante 3,5 horas, usando H_2O_2 como agente oxidante, e uma digestão recorrendo a cianeto, usando o mesmo material de alimentação, a 20 °C, tendo sido feita uma estabilização do pH entre 9 e 11, e usando o oxigénio como agente oxidante. Estes agentes foram utilizados para realizar a dissolução do ouro e prata presentes na amostra. Nos testes efetuados a ambos os agentes lixiviantes, o cianeto permitiu obter resultados claramente mais satisfatórios que a tioureia, sendo necessária uma

quantidade de reagente bastante inferior. As condições ótimas para este processo foram a utilização de uma solução de 0,1 M NaCN, a pH 11, durante 24 horas, permitindo obter concentrações de ouro e prata de 120 e 437 mg/L, respetivamente. Para efeitos de recuperação dos metais presentes em solução, diferentes métodos foram testados. Para recuperação da prata da solução de ácido sulfúrico, verificou-se que a precipitação, recorrendo a NaCl, fornecia melhores resultados (remoção de cerca de 99,3%) face às variantes de cementação testadas. Para a recuperação de paládio da solução clorídrica, recorreu-se à cementação em alumínio, com recuperações da ordem dos 98%. A recuperação de ouro, prata e paládio da solução de cianeto foi conseguida recorrendo a adsorção em carvão ativado, com recuperações de 99%, 95% e 100%, respetivamente. A globalidade do processo estudado permitiu recuperar 93% da prata, 95% do ouro e 100% do paládio presentes nos resíduos de PCI.

2.3.1. PRECIPITAÇÃO SELETIVA

O processo de precipitação seletiva de metais presentes na solução de lixiviação não difere de um processo de precipitação comum, ou seja, a formação de um precipitado sólido, em equilíbrio com a solução aquosa que o rodeia. Esse equilíbrio pode ser representado pela seguinte equação (Fiúza, 2012a):



A formação do precipitado ocorre quando é feita a junção de duas soluções que contenham um radical de um composto insolúvel, representado na equação por C_nA_m . A precipitação seletiva é feita quando, a uma solução contendo uma grande variedade de metais, é adicionada uma outra, com vista à recuperação de um metal, especificamente. Um exemplo clássico deste tipo de processo é a extração de prata de uma solução por adição de uma outra solução contendo o ião cloreto (Cl^-), causando a precipitação da prata sob a forma de cloreto de prata ($AgCl$) (Ammen, 1984).

A recuperação de ouro dissolvido em soluções de lixiviação pode ser feita recorrendo a vários agentes precipitantes, como por exemplo sulfato ferroso ($FeSO_4$), dióxido de enxofre (SO_2), nitrito de sódio ($NaNO_2$) e ácido oxálico ($H_2C_2O_4$). Hoke (1940) e Ammen (1984) expuseram extensivamente a extração de ouro e outros metais, como a prata e a platina, de soluções de lixiviação, usadas para solubilizar os metais presentes em resíduos de diferentes origens, uma das quais os resíduos de placas eletrónicas, apresentando as vantagens e desvantagens de cada um dos reagentes referidos. Segundo estes autores, a utilização de dióxido de enxofre permite a obtenção de ouro com maior pureza, uma vez que não ocorre a precipitação simultânea de outros compostos. Contudo, o custo associado à sua obtenção e o odor agressivo e corrosivo são apresentados como pontos fracos deste reagente. Relativamente ao ácido oxálico, apesar de, tal como o dióxido de enxofre, fornecer ouro de elevada qualidade, não deve ser utilizado em soluções que contêm outros metais dissolvidos. Este reagente é tido em conta em processos de purificação de ouro extraído por outras vias. O nitrito de sódio tem a vantagem de não provocar contaminação do ouro precipitado quando derretido juntamente com este, mesmo que a lavagem do ouro não tenha sido eficiente.

Chmielewski et al. (1997) estudaram um processo de recuperação de ouro de resíduos de origem joalheira e de equipamentos eletrónicos. O processo consistia em degradação térmica, digestão com ácido nítrico, para remoção de prata e outros metais, e digestão com água-régia para a dissolução de ouro, seguida de uma etapa de extração por

solventes, usando malonato de dietilo (após terem sido testados vários solventes), de forma a passar o metal para a fase orgânica, finalizando com o estudo de dois processos, para a redução do ouro, usando sulfato ferroso e ácido oxálico. Em ambos os casos, o ouro obtido apresentava uma pureza de 99,99%, sendo que o rendimento global de recuperação foi de aproximadamente 97%.

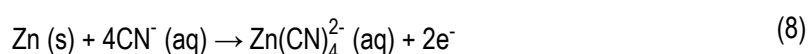
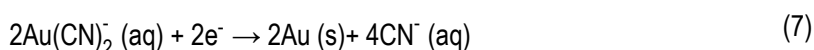
Sheng & Etsell (2007) publicaram um estudo em que utilizam água-régia para a digestão de resíduos de PCI. O procedimento foi dividido em três etapas: inicialmente, os chips foram separados das placas através de digestão em meio ácido, utilizando ácido nítrico, tendo sido estudados os efeitos de parâmetros como concentração de ácido, temperatura, tempo, entre outros. Terminado o processo de digestão, a fase sólida foi filtrada e lavada com água destilada. Na fase seguinte, procedeu-se à cominuição mecânica do material sólido, com vista a libertar os metais ainda presentes, promovendo uma melhor digestão dos mesmos, utilizando novamente um meio de ácido nítrico, com as condições ótimas obtidas da fase inicial. A terceira fase consistiu na digestão, por água-régia, dos metais ainda na fase sólida que resultaram da digestão efetuada na segunda fase, nos quais se encontrava o ouro metálico. Nesta etapa foi utilizado um recipiente de vidro de 200 mL, no qual se introduziu 50 ou 100 mL de água-régia, tendo sido deixada a estabilizar a temperaturas de 23, 50, 70 e 90 °C. Finda a etapa de estabilização, foram adicionadas cerca de 25 g de chips resultantes da segunda etapa de lixiviação, com uma razão sólido/líquido de 1 g de chips para 2 ou 4 mL de água-régia. A fase líquida foi finalmente arrefecida, filtrada e analisada por espectrofotometria de absorção atômica (EAA). Os resultados obtidos permitiram concluir que as melhores condições para a primeira etapa de digestão foram 1 h, $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, usando 3 mL de solução por grama de resíduo, enquanto para a terceira etapa, valores superiores a 2 mL de água-régia por grama de resíduo não aumentaram a taxa de dissolução do ouro. Também se concluiu que a 90 °C, é desnecessária a agitação do meio, uma vez que a formação de gases, como monóxido de azoto e cloro garantem um estado de auto-agitação da solução. No final do estudo é referido que a recuperação do ouro dissolvido em solução pode ser feita através de um processo de precipitação recorrendo a sulfato ferroso, sendo ainda referido que, de forma a aumentar a pureza do ouro obtido, é de considerar efetuar repetidamente o processo de digestão em água-régia e a precipitação com sulfato ferroso.

2.3.2. CEMENTAÇÃO

O processo de cementação é um fenómeno, chamado de transmutação pelos antigos alquimistas, que ocorria quando os mesmos mergulhavam um pedaço de ferro numa solução de sulfato de cobre, ficando este coberto de cobre metálico. O que ocorre de facto é a precipitação de um metal, a partir de uma solução aquosa, por ação de um outro, num processo baseado em potenciais de oxidação-redução, uma vez que o metal com menor potencial fica na solução, sob a forma iónica, enquanto o metal com maior potencial precipita, sob a sua forma metálica. Desta forma, para efetuar um processo de cementação bem-sucedido, é sempre necessário utilizar um metal com menor potencial redox do que aquele que se pretende retirar da solução (Fiúza, 2012a).

É um processo que pode ser controlado quimicamente ou pelo fenómeno de difusão. Geralmente, quando o fenómeno de cementação apresenta uma velocidade de precipitação muito rápida (normalmente associada a elevadas temperaturas), ocorre a formação de uma camada de metal precipitado (filme). Uma vez que, a partir deste ponto, os iões metálicos precipitantes têm de atravessar esse filme para atingir a superfície metálica, diz-se que o processo é controlado pela difusão (Fiúza, 2012a).

Atualmente, o processo de cementação pode ser utilizado para: recuperação de metais a partir de soluções lixiviantes (por exemplo, cobre, ouro e prata), recuperação de um metal a partir de uma suspensão aquosa de um sal insolúvel, purificação de uma solução lixivante, com recuperação das impurezas, e separação de dois metais de uma solução de lixiviação (Fiúza, 2012a). O processo de recuperação de ouro e prata recorrendo ao fenómeno de cementação utiliza o zinco como agente precipitante, e foi introduzido no ano de 1888, por MacArthur e Forrests, na mesma altura da apresentação do processo de lixiviação recorrendo a cianetos, consistindo na passagem da solução cianetada por um leito de aparas de zinco (Fiúza, 2012a; Fleming, 1992; Syed, 2012). As reações mediadoras do processo são as seguintes (Fiúza, 2012a; Fleming, 1992; Syed, 2012):



O processo de cementação é estável em valores de pH da ordem dos 8 – 11, sendo que impurezas como chumbo, cobre, níquel, arsénio, antimónio e enxofre são prejudiciais à cementação do ouro (Cui & Zhang, 2008; Fleming, 1992; Syed, 2012). Para que ocorra uma precipitação eficiente de ouro e prata com o referido processo é necessária uma remoção prévia do oxigénio dissolvido na solução, já que a sua presença provocará a redissolução do metal já precipitado (Fiúza, 2012a).

À escala industrial, o processo de cementação de ouro mundialmente utilizado é denominado de Merrill-Crowe, patenteado em 1900 por Charles Washington Merrill, e mais tarde refinado por Thomas B. Crowe (Mineral Engineers, 2011).

Lee et al. (1997) fizeram uma pesquisa relacionada com a cementação de ouro e prata, presentes em soluções de tioureia, em concentrações de 96 mg/L e 534 mg/L, respetivamente, utilizando zinco, alumínio e ferro como metais precipitantes. Os resultados permitiram concluir que o zinco apresentava as melhores eficácias de remoção dos referidos metais da solução, enquanto a baixa deposição dos metais no alumínio, a baixas temperaturas, se deveu à formação de uma película de filme na superfície metálica. Nos casos testados verificou-se uma deposição mais rápida do ouro do que da prata. Além disso, os testes foram realizados em atmosfera de azoto, o que afetou positivamente o processo de cementação, aumentando a eficácia de recuperação dos metais, evitando um maior consumo de tioureia e de metais precipitantes.

2.3.3. CARVÃO ATIVADO

A primeira utilização de carvão ativado para ações de adsorção foi efetuada por Lowitz (1785), ao utilizar este composto para a precipitação de substâncias orgânicas. Contudo, foi demonstrado mais tarde que o carvão ativado poderia também ser utilizado para a adsorção de substâncias inorgânicas, tais como metais em solução. É desta conclusão que surgem as primeiras utilizações de carvão ativado, por Davies (1880) e Egleston (1890), na recuperação de ouro de soluções cloretadas, e, mais tarde, por Johnston (1894) de soluções cianetadas (Fiúza, 2012b).

O carvão ativado resulta da utilização do carbono na sua forma amorfa (contrária à forma cristalina, presente na grafite e diamante). A ação adsorvente deste material é considerada uma ação de natureza física, mediada pela existência de forças de Van der Waals, entre o carvão ativado e as moléculas adsorvidas. A possibilidade de efetuar o processo de dessorção das moléculas adsorvidas deve-se ao facto de estas forças serem fracas e de curto raio de ação (Fiúza, 2012b).

A conhecida capacidade de adsorção do carvão ativado reside na sua elevada área superficial, que varia entre 300 e 1400 m²/g, de entre os produtos disponíveis comercialmente. Contudo, a sua porosidade, mais concretamente, a sua organização da rede de poros marca a diferença entre carvões com semelhante área superficial. A seleção do melhor adsorvente deve ser efetuada pelo teste de vários carvões ativados na solução a ser tratada, de maneira a apurar o que melhor se adequa ao efeito desejado (Fiúza, 2012b).

Uma vez adsorvidos os iões metálicos no carvão, é necessária a sua recuperação, através de um processo designado por dessorção. Este processo caracteriza-se por empregar as condições operatórias que garantam a adsorção mínima. Para esta finalidade, podem utilizar-se processos de eluição por solventes específicos, ajuste de pH, combustão do carvão, entre outros (Fiúza, 2012b).

Fiúza (2012) apresentou as principais características do processo de adsorção por carvão ativado, nomeadamente características da própria substância, mas também aspetos relacionados com o mecanismo de adsorção, preparação do carvão ativado, seleção do adsorvente ótimo, sistemas existentes para o processo de dessorção, entre outros assuntos. Apresenta também uma descrição do projeto para a instalação em Castromil de um sistema de purificação de minérios auríferos, recorrendo a adsorção por carvão ativado.

McQuiston & Chapman (1951) patentearam o primeiro processo de recuperação de ouro e prata de soluções cianetadas recorrendo ao processo de adsorção por carvão ativado.

Zhang et al. (2004) estudaram o processo de adsorção em carvão ativado do complexo formado pelo ouro, na presença de uma solução de tioureia. Para este estudo foram sintetizadas duas soluções contendo este complexo, possuindo concentrações de ouro de 44,1% e 43,5%, tendo sido feitos ensaios com diferentes concentrações deste metal, de modo a perceber a influência deste parâmetro no estado de equilíbrio. Além deste parâmetro, foi estudada a influência da concentração de tioureia, pH, temperatura e outros iões metálicos em solução (Fe²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺). Após os ensaios, o ouro foi separado do carvão ativado por filtração, sendo posteriormente analisado. Os resultados obtidos levaram a concluir que o processo de adsorção do complexo áurico segue uma isotérmica de Langmuir para uma vasta gama de concentrações. Além disso, a quantidade de ouro adsorvida no carvão, no equilíbrio, é menor para maiores concentrações de tioureia e maiores valores de pH e de temperatura. Num estado inicial, a deposição do complexo é controlado por difusão até à superfície do carvão, seguindo uma cinética de 1ª ordem. Esta deposição é superior nas concentrações iniciais (mais elevadas) de ouro, agitação e temperatura. Em termos de influência de iões metálicos, verificou-se que, para concentrações até 700 mg/L, a existência de Fe²⁺ e Fe³⁺ não afeta a quantidade de ouro adsorvida, ao contrário da presença de Cu²⁺, em virtude da competição pela superfície de deposição disponível. Também se verificou que, apesar de a deposição do ouro se dar na forma de complexo, ocorria a degradação deste complexo, formando-se ouro metálico, em casos da deposição de altas quantidades ou quando esta se dá em taxas mais elevadas, sendo condicionada por baixas concentrações de tioureia, altos valores de pH e/ou temperaturas elevadas.

2.3.4. PERMUTA IÔNICA

A permuta iônica realiza-se através da adsorção seletiva de íões, presentes numa solução, recorrendo a resinas sintéticas, apropriadas para cada situação, e em condições operatórias específicas. Uma vez adsorvido na resina, é necessário efetuar a remoção dos íões-alvo, através de um processo denominado de eluição, efetuado com um reagente apropriado (eluente). Os íões são então removidos da resina, já purificados. As resinas utilizadas, também denominadas de permutadores, podem ser orgânicas ou inorgânicas. Estas funcionam como um eletrólito no qual os íões pretendidos estão ligados a uma matriz insolúvel. A escolha do permutador para cada caso deve obedecer a um conjunto de características, tais como estabilidade química, velocidade de permuta, entre outras. Outra característica destas resinas, e que lhes garante a capacidade de permuta iônica, é os contra-íões, da mesma carga dos íões que se pretende extrair. Desta forma, qualquer íão removido da solução é substituído por um contra-íão, de forma a garantir a eletroneutralidade da solução (Fiúza, 2012b).

A permuta iônica é um processo que pode ser utilizado para a recuperação de metais de soluções de lixiviação, como é o caso do ouro e da prata. No caso de soluções cianetadas, a recuperação faz-se recorrendo a resinas aniônicas, e a eluição através de solventes orgânicos. Este processo pode conduzir à adsorção de algumas impurezas, tais como níquel, cobre, zinco, entre outros, mas em menor grau. Para evitar situações de remoção combinada de vários metais, é possível efetuar sorção seletiva, atuando quer na solução, quer na resina, para que um dos íões seja mais facilmente sorvido que outros, eluição seletiva, ou eluição cromatográfica, onde a velocidade de eluição de cada metal permite a sua separação em diferentes frações (Fiúza, 2012b).

As características do processo de permuta iônica foram expostas extensivamente por Fiúza (2012), desde conceitos básicos, tipos de permutadores e suas características, aspetos relacionados com cinéticas, transporte de substâncias durante o processo, dimensionamento de colunas de permuta, processos e equipamento de permuta em contínuo (leito fixo, leito móvel), descrição de sistemas existentes e utilizados atualmente, e ainda exemplos de aplicação a alguns metais, tais como ouro e prata (já referidos), urânio e vanádio.

Zhang & Dreisinger (2004) publicaram um estudo acerca da extração por permuta iônica de ouro e cobre, de uma solução lixivante de tiosulfato e posterior eluição. Os resultados obtidos permitiram concluir que, na ausência de cobre, a extração de ouro dá-se rapidamente e em elevadas concentrações. Contudo, na presença de cobre, com uma concentração de 500 mg/L, a extração ótima e seletiva de ouro ocorre a pH 11. Uma vez extraídos, ambos os metais podem ser alvo de eluição por um conjunto de eluatos. Dos eluatos alvo de estudo, a combinação de sulfito de sódio e amónia mostrou ser a mais eficiente, enquanto a combinação de cloreto de sódio e tiosulfato de amónia mostrou ser o mais economicamente viável.

2.3.5. EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

A operação de extração por solventes, ou extração líquido-líquido, baseia-se numa reação de equilíbrio que consiste na transferência de um metal M, de uma fase aquosa, para uma fase orgânica O (num processo denominado de extração), gerando-se um complexo MO, tal como representado na equação 9.



O princípio do método tem por base a reação entre o metal de interesse e o solvente, originando um composto MO que é mais solúvel na fase orgânica (Ammen, 1984; Fiúza, 2012b). Após a extração, o solvente orgânico pode ser submetido a um processo de lavagem, de forma a retirar impurezas, que foram extraídas juntamente com o metal alvo do processo de extração.

De seguida, é necessário que o equilíbrio da equação anterior se desloque para a esquerda, havendo a passagem do metal novamente para um fase aquosa, produzindo-se uma solução bastante mais concentrada do composto metálico de interesse, num processo denominado de reextração. O solvente orgânico utilizado na extração do metal pode então ser regenerado, de forma a ser utilizado num novo ciclo. A solução concentrada segue para uma nova etapa de remoção do metal de interesse, que poderá envolver eletrodeposição, cementação, precipitação seletiva, entre outros (Fiúza, 2012b).

No caso específico de extração de cobre, utilizando solventes orgânicos, os compostos mais utilizados são o LIX e a ACORGA. Os modelos LIX 84 e 84-I são utilizados para a recuperação de cobre em diferentes condições e o LIX 622 é sugerido para a extração de cobre bivalente (Cu (II)) de soluções sulfúricas. No que à ACORGA diz respeito, o modelo M5640 tem sido o mais utilizado para a extração de cobre bivalente, a nível comercial, a partir de meios sulfúricos ou nítricos. Este reagente é conhecido pela sua natureza seletiva, principalmente em relação ao ferro trivalente (Fe (III)) (Deep, Kumar, & Carvalho, 2010).

Fiúza (2012) fez uma cobertura extensa do processo de extração por solventes, referindo uma vasta quantidade de aspetos processuais, desde sistemas de extração, tipos de extratantes, composição da fase orgânica, descrição de tecnologias existentes e equipamento utilizado, e referindo algumas aplicações industriais do processo, nomeadamente para extração de urânio, cobre, zinco, níquel e cobalto.

Alguacil et al. (1997) estudaram o processo de partição do ouro entre soluções cianetadas e uma fase orgânica, resultante de uma mistura de Primene JMT e Cyanex 923 em xileno. O processo de extração por solventes foi estudado para diferentes condições de pH, misturas de extratantes, concentrações de ouro, temperaturas de operação, entre outros. Os resultados obtidos permitiram concluir que o equilíbrio entre a fase aquosa e a fase orgânica foi atingido ao fim de 5 minutos de contacto, sendo que o valor de pH para uma extração mais eficiente se situa em valores alcalinos ($\text{pH} = 9,95 \pm 0,05$). Relativamente à influência da temperatura, verificou-se que o aumento da temperatura prejudica a extração do ouro da fase aquosa. A concentração de metal na fase aquosa não afeta o processo de extração. O complexo que o ouro forma com o cianeto é extraído preferencialmente a outros complexos existentes em solução. Para a reextração do ouro da fase aquosa, podem ser utilizadas eficientemente soluções ligeiramente alcalinas, como cianeto de sódio (NaCN) e hidróxido de sódio (NaOH).

Oliveira (2012) estudou um processo para a recuperação de cobre de PCI, utilizando um procedimento que envolvia fragmentação, digestão das amostras, separação e purificação do cobre através de extração por solventes e cristalização para a recuperação deste metal. Fez-se uma remoção inicial de alguns componentes de grandes dimensões, seguida de um processo de fragmentação, que englobou um corte das placas através de uma guilhotina (partes com dimensões de $4 \times 7 \text{ cm}^2$), de forma a facilitar a sua introdução num fragmentador de lâminas, que permitiu a obtenção do material em partículas de granulometria inferior a 4 mm. De seguida, o material foi submetido a um processo de crivagem, utilizando crivos com granulometria compreendida entre 0,212 e 3,35 mm. A caracterização química do

material foi feita recorrendo a espectrometria de fluorescência de raio-X dispersiva de energia (FRX-DE) e por espectrofotometria de absorção atômica (EAA). A análise dos resultados obtidos por este último método permitiu concluir que é nas granulometrias intermédias que a maior parte dos elementos analisados se concentram, sendo que o cobre atinge teores de 50%. Para a etapa de digestão das amostras, foram testados vários agentes lixiviantes, nomeadamente ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido nítrico, cloreto de amónia e tiosulfato de sódio. A análise de resultados permitiu concluir que a utilização de ácido nítrico permite obter os melhores resultados, obtendo-se concentração de cobre entre 8 e 10 g/L, correspondente a cerca de 95% do cobre existente nas PCI utilizadas, com baixas concentrações de outros elementos. Para o método de extração por solventes foi efetuada uma correção do pH da amostra, para os valores desejados, recorrendo a uma solução de NaOH 4 M. De seguida, foi feito o contacto entre a fase aquosa e a fase orgânica (ACORGA M5640, a 15% V/V em diluente Escaid 100), durante um período de 20 minutos, a 1300 rpm. A análise de resultados permitiu concluir que, para uma fase aquosa com concentração de cobre de 10 g/L e uma relação O/A = 1,32, é possível obter uma fase aquosa com concentração final de 0,10 g/L, e uma concentração de cobre na fase orgânica de 7,5 g/L, correspondente a um rendimento de extração de 98,9%. A reextração foi efetuada recorrendo a uma solução de H₂SO₄ 2,5 M, fazendo contactar 2 mL da fase orgânica carregada com 25 mL da solução de reextração, efetuando-se este processo por duas vezes, e feita a análise da fase aquosa por EAA. O processo de reextração foi estudado tendo em vista a sua integração em circuitos de recuperação de cobre, através de processos de eletrólise ou de cristalização. Para tal, foi necessário utilizar uma solução ácida, de forma a efetuar o processo de reextração, e regenerar o extratante, de forma a este ser reutilizado no processo de extração. Para o caso em estudo, verificou-se que, para a recuperação do cobre por cristalização, poder-se-ia utilizar uma solução com 45 g/L de cobre e 219 g/L de H₂SO₄, tendo-se como produto final sulfato de cobre monohidratado (CuSO₄.H₂O). A globalidade do processo permite a reciclagem do cobre existente nas PCI, com um rendimento superior a 90%, apresentando vantagens, em termos ambientais e energéticos, relativamente aos tradicionais processos pirometalúrgicos.

2.3.6. ELETRODEPOSIÇÃO

O processo de eletrodeposição recorre a uma célula eletrolítica, sendo constituída por um ânodo inerte (quando efetuada recorrendo a um ânodo insolúvel), geralmente de chumbo ou titânio, e um cátodo, mergulhado na solução que contém os metais dissolvidos. Quando é aplicada uma diferença de potencial entre os dois elétrodos imersos na solução, os metais em solução, na forma de catiões, migram em direção ao cátodo, onde se depositam, combinando-se com os eletrões lá presentes, formando átomos metálicos. Os gases, como cloro e oxigénio, na forma de aniões, migram em direção ao ânodo. Este processo pode ser utilizado para recuperar metais de base (cobalto, zinco, cobre, níquel e estanho) e metais preciosos. Contudo, é na recuperação do cobre que este método é mais utilizado. A reação envolvida no processo de eletrodeposição do cobre é a apresentada de seguida (Comission, 2001; H.M. Veit, 2005).



Veit et al. (2006) recorreram a um processo de eletrodeposição de forma a remover o cobre de duas soluções lixiviantes (ácido sulfúrico e água régia). Para o estudo efetuado, foram usadas duas amostras diferentes: uma contendo

3 kg de PCI (EPCB) e outra contendo 4 kg de componentes eletrônicos (EC). Ambas as amostras foram alvo de processo de cominuição, criando-se 3 frações F1, F2 e F3 de granulometria – 0,25 mm, – 0,50 + 0,25 mm e – 1,0 + 0,50 mm, respetivamente. Todas as frações de ambas as amostras foram alvo de um processo de separação magnética e eletrostática, de forma a obter uma fração concentrada em metal, livre da fração cerâmica e plástica existente nas amostras. A caracterização desta fração rica em metal foi feita recorrendo a uma solução de água-régia. Esta caracterização permitiu verificar que se obtiveram concentrações mássicas de cobre superiores a 50% para algumas frações. O processo de eletrodeposição do cobre apenas foi aplicado à fração F3, uma vez que apresenta uma maior quantidade de metal (53,04% m/m para a amostra EPCB e 59,54% m/m para a amostra EC). Neste processo foram utilizadas soluções de água-régia e de ácido sulfúrico e foi construída uma célula utilizando uma placa de cobre como cátodo e uma placa de alumínio como ânodo. O teste foi efetuado à temperatura ambiente (± 20 °C) utilizando uma densidade de corrente de 40 mA/cm². Foram efetuados testes de 30, 60 e 120 minutos. Os resultados permitiram concluir que o conteúdo de cobre na solução reduziu rapidamente em ambos os casos, tendo sido mais rápido no caso da solução de ácido sulfúrico, uma vez que a presença do ião NO₃⁻ na solução de água-régia, atuando como agente oxidante, dificulta o processo de eletrodeposição do cobre. Este facto é verificado pela concentração de cobre na amostra EPCB, ao fim de 60 minutos, em solução sulfúrica, ser praticamente nula, enquanto na solução de água-régia ainda existir cerca de 50% do conteúdo original deste metal, verificando-se o mesmo comportamento na amostra EC. Também se verificou que a concentração de estanho e chumbo na solução não variou significativamente, provando que ocorreu uma concentração seletiva do cobre no cátodo. A maior pureza do cobre depositado foi de 99,5%, obtida para a amostra EPCB, ao fim de 60 minutos, em solução sulfúrica.

Oishi et al. (2007) efetuaram um estudo acerca da interferência de impurezas durante um processo de recuperação de cobre de PCI, usando soluções de cloreto de amónia e de sulfato de amónia como agentes lixiviantes. A solução de digestão continha zinco, com uma concentração de ≈ 1 g/L, chumbo e manganês, com uma concentração de $\approx 0,1$ g/L, e uma concentração de cobre (cuja dissolução foi feita seletivamente) entre 40 e 50 g/L. De maneira a remover as impurezas de ambas as soluções, efetuou-se um processo de extração por solventes, usando LIX 26, que possibilitou a extração de cerca de 95% das impurezas presentes nas soluções. Posteriormente foi realizado o processo de eletrodeposição, quer na solução purificada, quer numa solução onde a purificação por extração por solventes não foi efetuada, usando elétrodos de platina, e uma densidade de corrente de 250 A/m². Os resultados permitiram concluir que a seletividade no processo de purificação foi superior na solução sulfúrica, havendo uma maior percentagem de remoção de impurezas. As análises efetuadas ao cobre depositado nos elétrodos demonstraram que existiam concentrações de chumbo de 24 e 1,1 mg/L, respetivamente na solução sulfúrica e clorídrica, concluindo-se que o cobre depositado a partir desta última solução apresentava maior pureza.

3. OBJETIVOS

Tendo por base a revisão bibliográfica realizada, o presente trabalho, desenvolvido no âmbito da unidade curricular “Dissertação” do Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente, pretende estudar alternativas para a recuperação de metais de placas de circuito impresso, com enfoque na via hidrometalúrgica, de forma a contribuir para a valorização deste resíduo.

O principal objetivo foi desenvolver um método de recuperação de metais de placas de circuito impresso, por via hidrometalúrgica, de maneira a valorizar a fração metálica presente neste tipo de resíduo, acrescentando valor ao processo de desmantelamento de REEE, à escala industrial.

O processo utilizado consistiu na recolha e identificação de um conjunto de PCI de origens diversas, organizadas em 4 lotes, no corte e cominuição das placas, na sua classificação em diferentes classes granulométricas, extração hidrometalúrgica dos metais (com respetiva quantificação), e posterior aplicação de métodos de extração por solventes e eletrodeposição para a recuperação do cobre e processos de precipitação para a recuperação do ouro presentes em solução.

A escolha destes dois metais deveu-se essencialmente ao seu potencial económico. Escolheu-se o cobre em virtude da sua elevada quantidade nas PCI (o que trata um retorno económico significativo) e o ouro pelo valor que lhe está associado, que leva a um muito elevado potencial económico ainda que a baixas concentrações.

4. METODOLOGIA

A metodologia seguida consistiu na criação de lotes de PCI, procedendo-se ao seu desmantelamento, cominuição e classificação granulométrica. De seguida, realizou-se um estudo para seleção do método de quantificação dos metais nas frações obtidas, sendo estas quantificadas posteriormente. Por fim, recorreu-se a diferentes métodos de recuperação dos metais em estudo, ouro e cobre, de frações selecionadas.

4.1. IDENTIFICAÇÃO DAS PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO

As PCI utilizadas no presente estudo foram divididas em 4 lotes (**Figura 3**), em virtude das suas diferentes utilizações e conteúdo em ouro e cobre previsto. Os lotes constituídos foram os seguintes:

- PCB1 – Placas de telemóveis (**Figura 3a**);
- PCB2 – *Motherboards* de computadores (**Figura 3b**);
- PCB3 – Placas de memória RAM (retiradas de PCB2) (**Figura 3c**);
- PCB4 – Chips (retirados de PCB2) (**Figura 3d**).

No caso dos lotes PCB3 e PCB4, estes são constituídos por componentes do lote PCB2 cuja separação foi realizada para se aferir a sua influência no teor de metais em estudo.

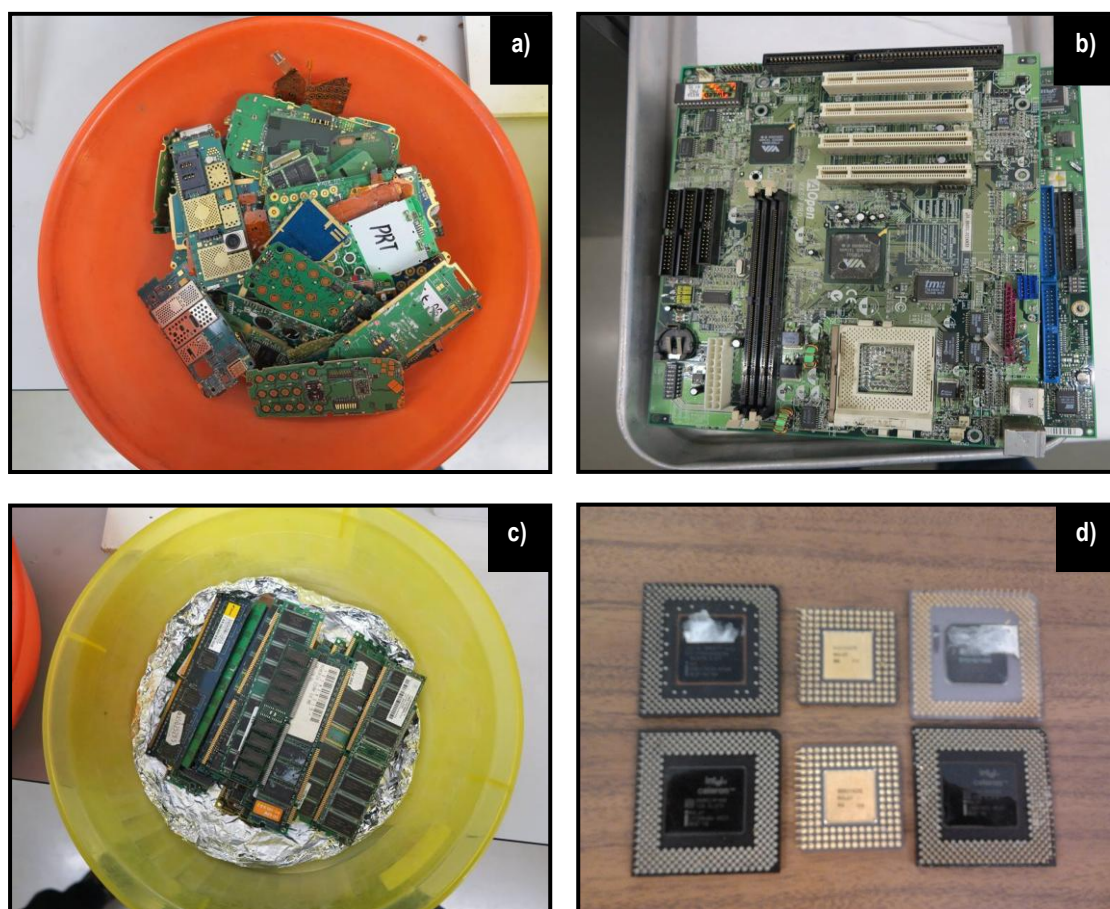


Figura 3 - Lotes utilizados no estudo: a) Placas de telemóveis (PCB1); b) *Motherboards* (PCB2); c) Placas de memória RAM (PCB3); d) Chips (PCB4).

4.2. PROCESSAMENTO FÍSICO E MECÂNICO

4.2.1. DESMANTELAMENTO

O desmantelamento dos lotes de PCI criados consistiu na remoção de componentes plásticos e metálicos de maior volume. Este desmantelamento, feito unicamente para o lote PCB2, consistiu numa remoção manual, através de desaparafusamento e corte, de elementos sem interesse, nomeadamente conetores traseiros, tais como portas de entrada de diferentes tipos (áudio, vídeo e USB) e elementos metálicos e plásticos, conforme se ilustra na **Figura 4a**.

Após desmantelamento, realizou-se um corte das placas, recorrendo a uma guilhotina (representada na **Figura 4b**), com o objetivo de reduzir estas a dimensões mais pequenas (entre 6 e 10 cm²) de modo a facilitar a alimentação ao equipamento utilizado na fase seguinte.

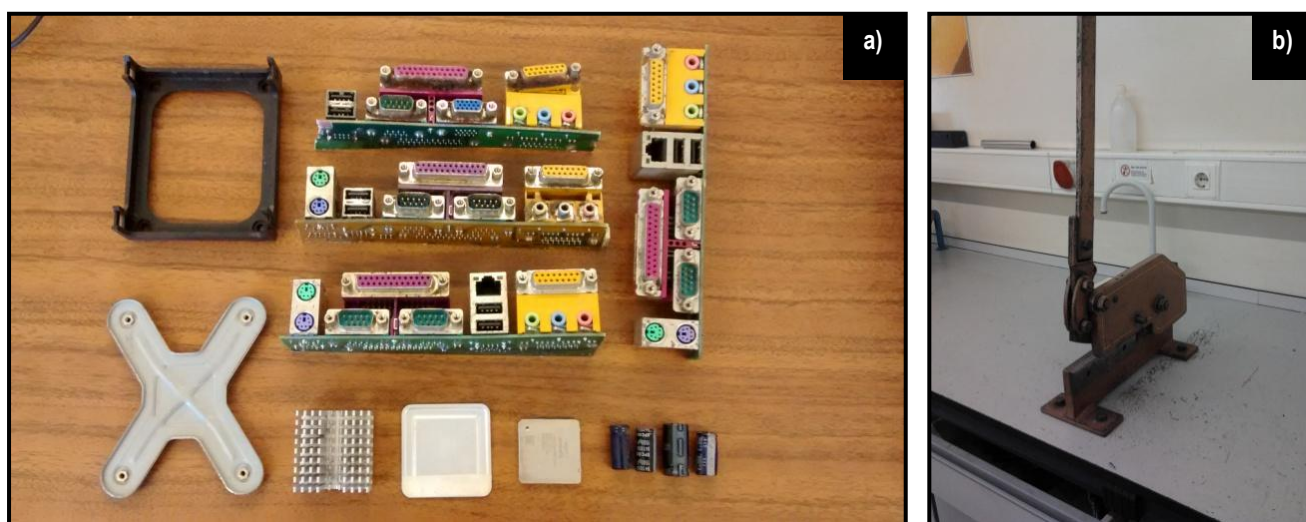


Figura 4 - a) Componentes removidos do lote PCB2; b) Guilhotina utilizada para corte de placas.

4.2.2. COMINUIÇÃO

Na fragmentação do material foram utilizados dois modelos diferentes de fragmentadores. Numa primeira etapa foi efetuada a passagem de todos os lotes pelo fragmentador ERDWICH (*Single-Shaft Shredding System M 400/1-200*, 2,2 kW) (**Figura 5**). O crivo à saída permitiu a obtenção de material triturado com dimensões iguais ou inferiores a 10 mm. De forma a homogeneizar as dimensões da totalidade do material cada lote, foram feitas duas passagens pelo fragmentador. Na segunda etapa utilizou-se um moinho de lâminas RETSCH SM 200 de 1,5 kW (**Figura 6**), onde se efetuou a fragmentação de todos os lotes utilizando, inicialmente, um crivo de 4 mm, e numa segunda fase, um crivo de 2 mm, obtendo-se a totalidade do material com uma granulometria inferior a esta última malha.

Entre cada mudança de lote e mudança de dimensão do crivo, no caso do moinho de lâminas, este foi limpo recorrendo a ar comprimido.



Figura 5 - a) Fragmentador ERDWICH; b) rotor de trituração; c) rotor contendo material.



Figura 6 - a) Moinho de lâminas RETSCH; b) Pormenor câmara de trituração; c) Vista interior.

4.2.3. CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA

Com o objetivo de separar o material fragmentado em diferentes granulometrias recorreu-se a um agitador de peneiros RETSCH AS 200, e selecionaram-se os crivos ASTM da RETSCH (como se ilustra na **Figura 7**), tendo em conta as classes onde ocorreria uma maior libertação de metal: 1,70 mm e 0,850 mm (Ventura, 2014). Desta forma, foram obtidas 3 classes granulométricas: – 2,00 + 1,70 mm, – 1,70 + 0,850 mm e – 0,850 mm. Foi utilizada uma amplitude de agitação de 8, numa escala de 10, durante um período de 10 minutos. Foram feitas as passagens necessárias, para cada lote, em função da quantidade de material existente.

Foi realizada uma monitorização, através de pesagens, durante as etapas apresentadas (desmantelamento, cominuição e classificação granulométrica), para aferir potenciais perdas (**Anexo I**).



Figura 7 - Agitador de peneiros RETSCH AS 200.

Entre crivagens de diferentes lotes, efetuou-se a limpeza dos crivos com recurso a ar comprimido.

4.2.4. OBSERVAÇÃO POR LUPA ESTEREOSCÓPICA

A análise visual, efetuada com o objetivo de caracterizar morfológicamente as amostras, foi feita com recurso a uma lupa estereoscópica ZEISS STEMI 2000-C, recorrendo a ampliações variáveis, em função da granulometria, juntamente com o software *Leica Application Suite*.

4.3. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE METAIS

Com a finalidade de avaliar a presença de metais em cada uma das classes granulométricas, foi feita uma análise que se dividiu em 4 fases: amostragem, escolha do método de extração, extração dos metais das amostras e análise por espectrofotometria de absorção atômica de chama (EAA).

4.3.1. AMOSTRAGEM

As amostras necessárias foram obtidas recorrendo a dois diferentes métodos de amostragem: divisor de Jones (**Figura 8a**) e quarteamento (**Figura 8b**). O método de quarteamento foi aplicado às classes granulométricas com uma massa igual ou inferior a 50 g. O recurso ao divisor de Jones foi feito para as classes com maior quantidade de material. Para estas últimas foi feita a amostragem recorrendo a este divisor, até se atingir uma massa igual ou inferior a 50 g. A partir deste valor, utilizou-se o método de quarteamento até se atingir amostras com a massa pretendida.

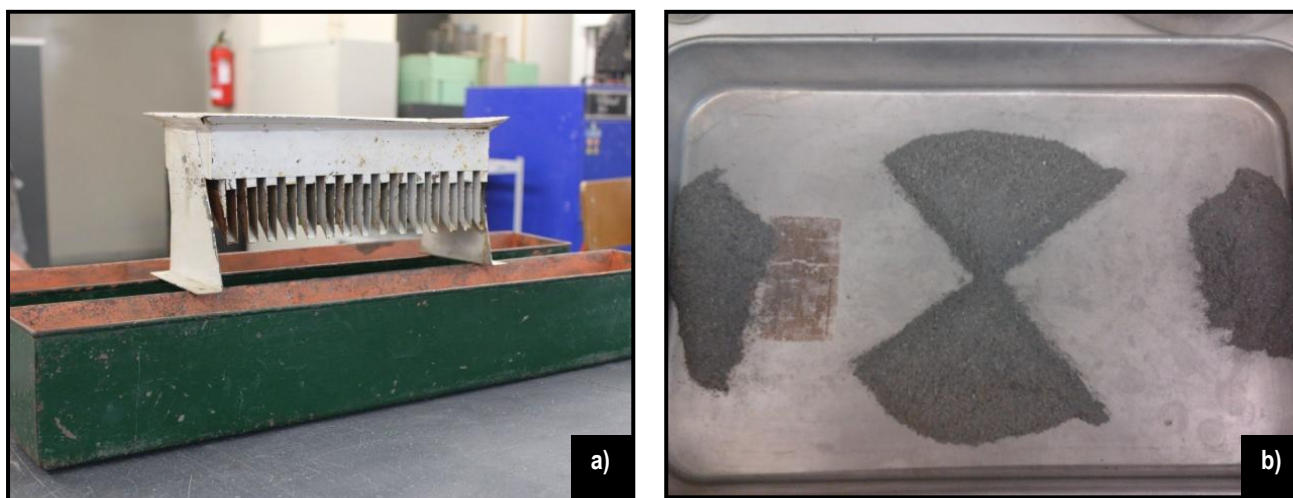


Figura 8 - a) Divisor de Jones; b) Método de quarteamento.

O processo de amostragem permitiu obter amostras, em duplicado, de cada classe granulométrica e de cada lote de PCI. A **Tabela 2** apresenta a descrição das amostras recolhidas para o desenvolvimento do presente trabalho.

Tabela 2 - Identificação das amostras.

Lote	Classe granulométrica	Identificação da amostra	
PCB 1	– 2,00 + 1,70 mm	PCB_1-1	PCB_1-2
	– 1,70 + 0,850 mm	PCB_1-3	PCB_1-4
	– 0,850 mm	PCB_1-5	PCB_1-6
PCB 2	– 2,00 + 1,70 mm	PCB_2-1	PCB_2-2
	– 1,70 + 0,850 mm	PCB_2-3	PCB_2-4
	– 0,850 mm	PCB_2-5	PCB_2-6
PCB 3	– 2,00 + 1,70 mm	PCB_3-1	PCB_3-2
	– 1,70 + 0,850 mm	PCB_3-3	PCB_3-4
	– 0,850 mm	PCB_3-5	PCB_3-6
PCB 4	– 2,00 + 1,70 mm	PCB_4-1	PCB_4-2
	– 1,70 + 0,850 mm	PCB_4-3	PCB_4-4
	– 0,850 mm	PCB_4-5	PCB_4-6

4.3.2. ESCOLHA DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO

Com o objetivo de extrair os metais das PCI para uma solução para sua posterior análise, e tendo em consideração as normas aplicáveis, foram considerados dois métodos distintos: (i) método 1: calcinação, seguida de digestão em água-régia, conforme descrito na norma ISO 11466:1995; (ii) método 2: digestão ácida, conforme descrito na norma 3050B, da *United States Environmental Protection Agency (USEPA)*.

4.3.2.1. MÉTODO 1

CALCINAÇÃO

Para o processo de calcinação, foram utilizadas amostras de 1 g, adicionadas a cadinhos de porcelana, e colocadas numa mufla Nabertherm Labotherm L5-C6 (**Figura 9a**). Procedeu-se então ao aquecimento, em intervalos de 100 °C, até uma temperatura de 800 °C. Após arrefecimento, no interior da mufla, as amostras (**Figura 9b**) foram transferidas para um exsicador.

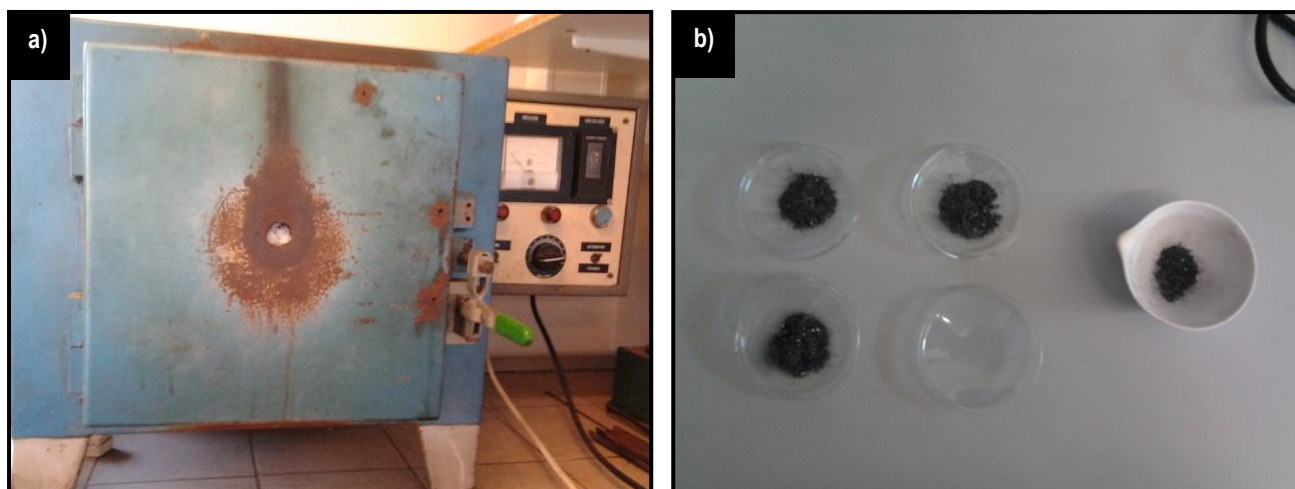


Figura 9 - a) Mufla Nabertherm Labotherm L5-C6; b) Amostras após calcinação.

DIGESTÃO EM ÁGUA-RÉGIA

Após o processo de calcinação, a digestão dos metais foi efetuada, em triplicado, numa solução de água-régia, preparada com base numa relação 1:3 V/V, utilizando ácido nítrico 65% (Riedel-de Haën) e ácido clorídrico 37% (Aldrich). Para tal, 1 g do material previamente calcinado foi adicionado a tubos de ensaio, juntamente com 10 mL de água-régia, sendo os tubos colocados em banho termostático, a uma temperatura de 90 °C, durante 3 horas. Foram utilizados tubos de ensaio longos, tapados com vidros de relógio de maneira a permitir o refluxo da solução (**Figura 10a e 10b**).

No final da digestão, as soluções foram filtradas para tubos de falcon da Nerbe Plus de 50 mL (**Figura 10c**), através de filtros de membrana Sartorius Stedim Biotech AC, SC de 0,45 μm de porosidade, utilizando uma bomba de vácuo (max. 100 mbar) KNF Laboport N86KN.18 de 60W.

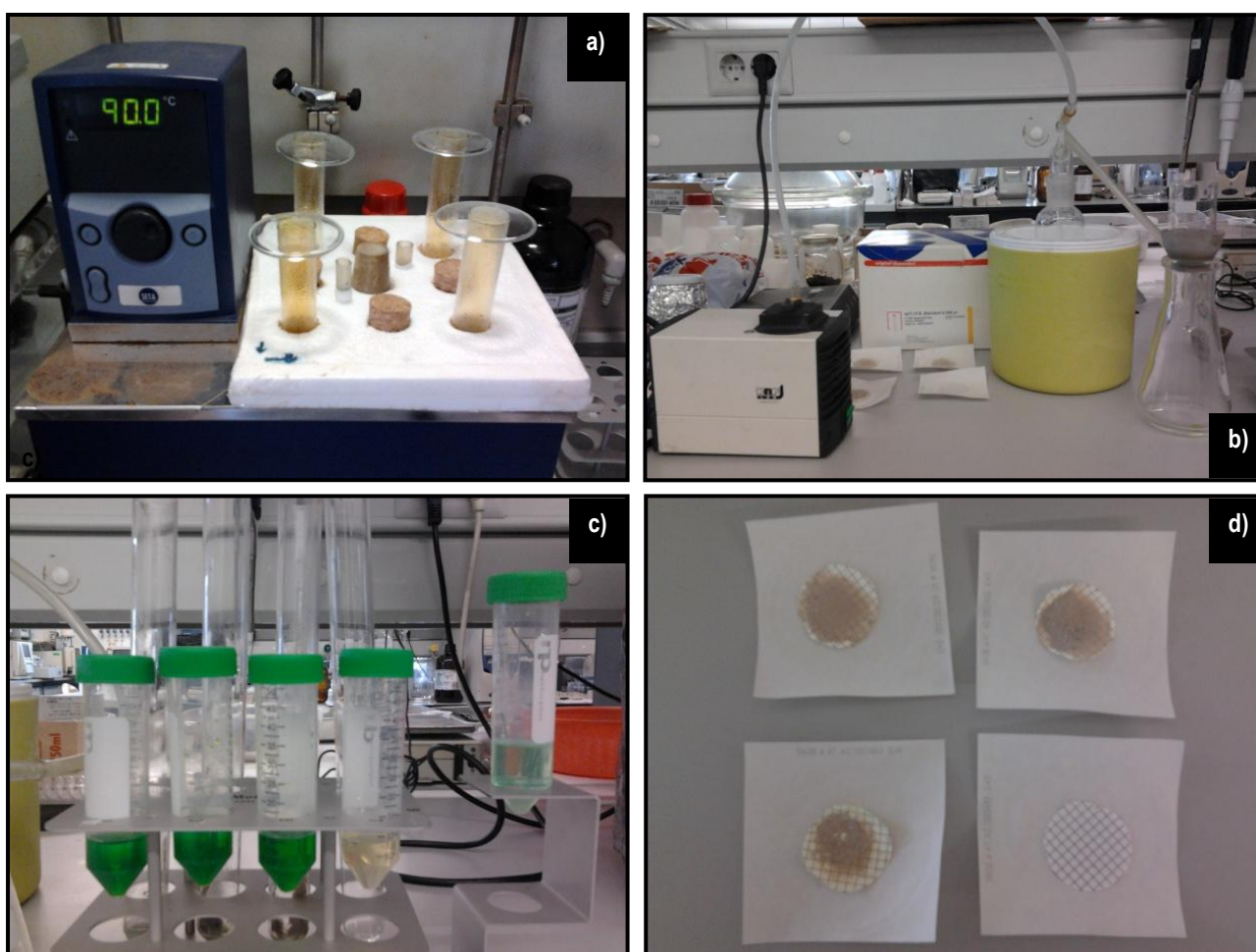


Figura 10 - Método de extração 1: a) Digestão em água-régia; b) Equipamento de filtração; c) Soluções filtradas; d) Filtros após filtração.

A solução filtrada foi diluída com água destilada em balões volumétricos de 100 mL e armazenada em frigorífico, a uma temperatura de ≈ 4 °C.

4.3.2.2. MÉTODO 2

Na digestão ácida realizada segundo o método 3050B da *USEPA*, utilizou-se 1 g de cada amostra, tendo o processo sido feito em triplicado. As amostras foram transferidas para balões *Kjeldahl* e colocadas num banho termostático, a $90\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**Figura 11a**). De seguida, adicionou-se 10 mL de ácido nítrico 65% (Riedel-de Haën), deixando em refluxo durante 10 min. Após arrefecimento adicionou-se mais 5 mL de ácido nítrico 65% (Riedel-de Haën), seguido de novo de refluxo durante 30 min. O passo anterior foi repetido até não se verificar a libertação de vapores castanhos. A solução foi mantida em aquecimento durante 2 horas, tendo-se adicionado, no final deste período e após arrefecimento, 2 mL de água destilada e 3 mL de peróxido de hidrogénio 30% M/V (Panreac). Efetuaram-se adições repetidas de 1 mL de peróxido de hidrogénio 30% m/v (Panreac) até não ocorrer efervescência, e colocou-se a solução em refluxo por um período de 2 horas. Por fim, adicionou-se 15 mL de ácido clorídrico 37% (Aldrich) e colocou-se a solução em refluxo por mais 15 min. No final, a solução foi filtrada através de papéis de filtro (ALBET LabScience) e diluída com água destilada em balões volumétricos de 100 mL (**Figura 11c**) sendo armazenada em frigorífico, a uma temperatura de $\approx 4\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Figura 11 – Método de extração 2: a) Digestão ácida; b) Produto de digestão; c) Preparação para filtração.

Depois de selecionado o método de extração, este foi realizado em duplicado em todas as amostras.

4.3.3. ESPETROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE CHAMA (EAA)

A quantificação dos metais em solução (**Figura 12a**) foi realizada utilizando um espectrofotômetro UNICAM 969 AA SPECTROMETER (**Figura 12b**).

A **Tabela 3** apresenta os comprimentos de onda, as lâmpadas e os padrões utilizados para a análise de cada um dos metais considerados.

Tabela 3 - Dados da análise por EAA.

Metal	λ (nm)	Lâmpada	Padrões (mg/L)					
Cobre	324,8	Photron Lamps 15 mA	0,5	1	2	3	4	5
Níquel	213,8	PYE UNICAM 10 mA	1	2	3	4	5	
Ouro	247,2	Instrumentation Laboratory VISIMAX de 15 mA	0,5	1	2	4	6	8
Prata	328	Photron Lamps 15 mA	1	2	3	4	5	
Zinco	213,8	PYE UNICAM 10 mA	0,1051	0,263	0,526	1,051	2,102	

Para a realização da análise, foi necessária a diluição das amostras: 1000x para o caso do cobre, 2,5 – 10x no caso do ouro, 50x no caso do níquel e zinco e 2,5x no caso da prata.



Figura 12 - a) Amostras de cada classe granulométrica, para análise de metais; b) Espectrofotômetro de absorção atômica (UNICAM 969 AA SPECTROMETER).

4.4. RECUPERAÇÃO DE METAIS EM SOLUÇÃO

Após seleção do método analítico e quantificação dos metais presentes em cada uma das classes granulométricas de cada um dos lotes, foram realizados métodos de recuperação do ouro e cobre das soluções obtidas anteriormente (soluções de extração), em classes selecionadas, tendo em consideração o seu mais elevado teor, dos metais em estudo.

4.4.1. RECUPERAÇÃO DO OURO

Para a recuperação do ouro presente em solução efetuou-se um procedimento que consistiu na remoção de ácido nítrico em excesso, seguida de processos de precipitação, utilizando dois reagentes distintos: o sulfato ferroso (FeSO_4) e o nitrito de sódio (NaNO_2).

4.4.1.1. REMOÇÃO DE EXCESSO DE ÁCIDO NÍTRICO

As amostras selecionadas para a precipitação do ouro foram submetidas a um tratamento preliminar para a remoção do excesso de ácido nítrico presente na solução, com vista a evitar o consumo excessivo de reagentes em etapas posteriores, conforme referido por Hoke (1940) e Ammen (1984). Para tal, colocaram-se as soluções em condições de aquecimento, recorrendo a uma placa de aquecimento BIBBY Stuart de 750W, seguindo-se a adição de ácido sulfúrico 95 – 97% (EMSURE), com agitação, utilizando um agitador CAT R50, de 120W, (**Figura 13a e 13b**), evaporando a solução até um estado licoroso. Quando atingido este estado, procedeu-se à adição de ácido clorídrico 37% (Aldrich), favorecendo a evaporação contínua da solução, até à completa remoção do ácido nítrico. Por fim, evaporou-se de novo a solução ao estado licoroso, deixou-se arrefecer e transferiu-se o conteúdo para um novo recipiente, diluindo em 3 a 4 vezes o seu volume com água destilada e deixando em repouso durante 1 a 2 dias. No final deste período, a solução foi filtrada, com papéis de filtro qualitativos Whatman nº5 (**Figura 13c**).

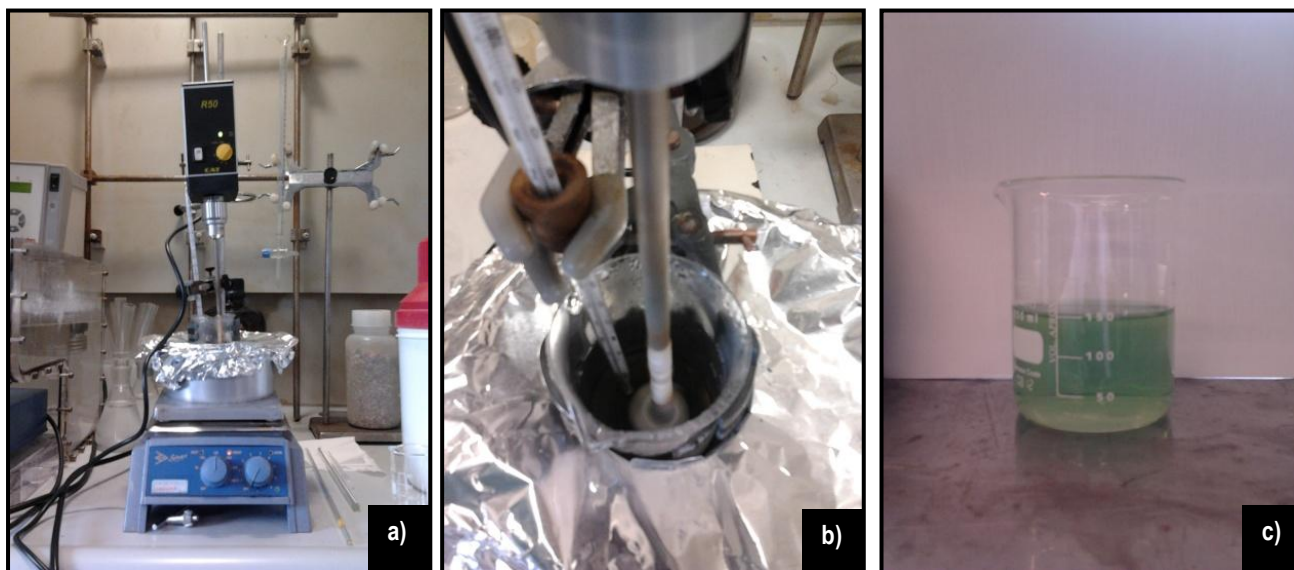


Figura 13 - a) Equipamento utilizado para remoção de HNO_3 ; b) Pormenor de agitação; c) Solução filtrada.

4.4.1.2. PRECIPITAÇÃO COM SULFATO FERROSO

Preparou-se uma solução de 480 g/L de sulfato ferroso (FeSO_4), segundo as indicações dadas por Hoke (1940) e Ammen (1984). Sob condições de agitação (**Figura 14a**), adicionou-se o volume de solução de FeSO_4 à solução de digestão, tendo em conta a massa de ouro existente. A solução foi deixada em repouso e filtrada (**Figura 14b**), com papel de filtro qualitativo Whatman nº5, sendo posteriormente analisada por EAA.

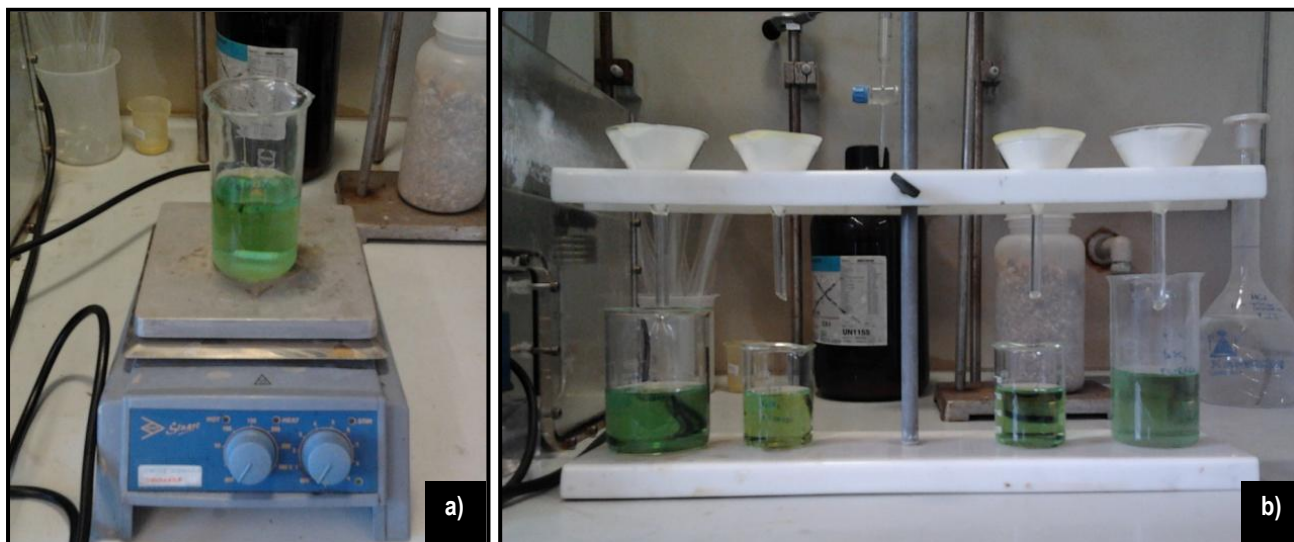


Figura 14 - Precipitação com sulfato ferroso: a) Agitação da solução de digestão; b) Filtração.

4.4.1.3. PRECIPITAÇÃO COM NITRITO DE SÓDIO

O processo de precipitação com nitrito de sódio (NaNO_2) é um processo muito semelhante ao usado na precipitação com FeSO_4 . Para o efeito, foi preparada uma solução de 14 g/L de NaNO_2 , descrita na Patente Britânica 380324, de 12 de fevereiro, 1931, submetida por Livingstone (1931). Tal como no procedimento anterior, foi adicionada à solução de digestão, em condições de agitação e de aquecimento até 80 °C (**Figura 15a**), o volume de solução de NaNO_2 necessária, tendo em conta a massa de ouro presente em solução e considerando que se removeu a totalidade de ácido nítrico. A solução foi deixada em repouso, filtrada com papel de filtro qualitativo Whatman nº5 (**Figura 15b**) e analisada por EAA.

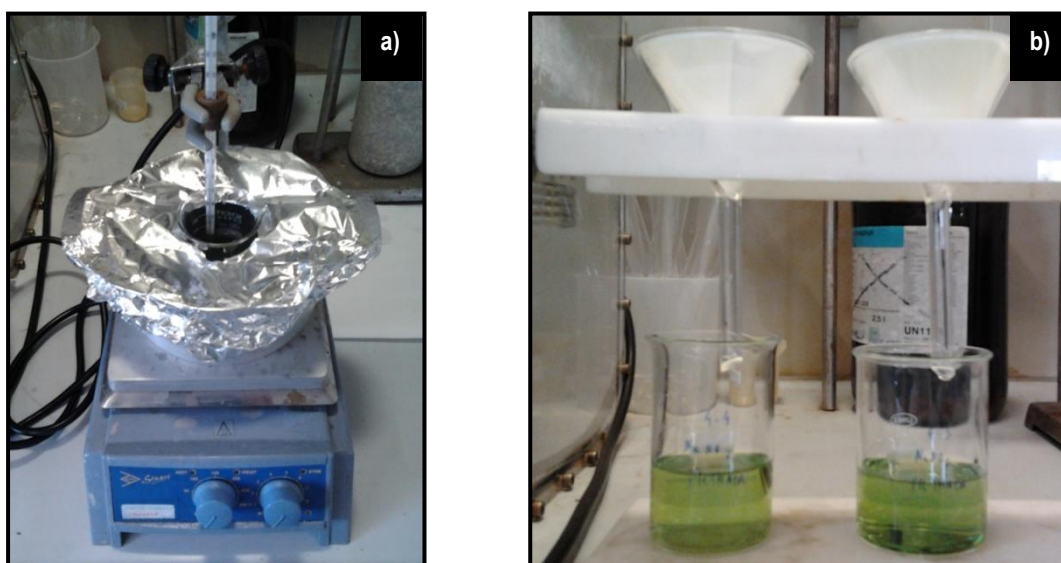


Figura 15 - Precipitação com nitrito de sódio: a) Agitação e aquecimento da solução; b) Filtração.

4.4.2. RECUPERAÇÃO DO COBRE

Para a recuperação do cobre existente na solução de extração, recorreu-se a uma metodologia com duas etapas: uma primeira etapa de extração por solventes, de maneira a efetuar a extração seletiva do cobre existente para uma solução orgânica, uma reextração, e um processo posterior de eletrodeposição, de forma a extrair este metal da solução de reextração.

4.4.2.1. EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

O diagrama do processo de extração apresenta-se na **Figura 16**. Recorreu-se a um solvente orgânico denominado ACORGA M577 a 10% diluído em querosene (**Figura 17a**). Antes de cada ensaio de extração efetuou-se a correção do pH da fase aquosa para um valor entre 4 e 4,5, recorrendo a uma solução de hidróxido de sódio 2 M (NaOH). Esta correção de pH é efetuada uma vez que é nesta gama que a extração utilizando a ACORGA é ótima. Antes de se efetuar a 2ª extração foi necessário efetuar de novo a correção de pH, uma vez que durante o processo de extração, são colocados na fase aquosa iões H^+ , que causam a descida do valor de pH da solução. Posteriormente adicionou-se 50 mL da solução de digestão diluída (fase aquosa) e 20 mL de solução ACORGA M577 (fase orgânica) a uma ampola de decantação, promovendo agitação durante um período de 5 minutos, seguindo-se um período de decantação de ambas as fases (**Figura 17b e 17c**).

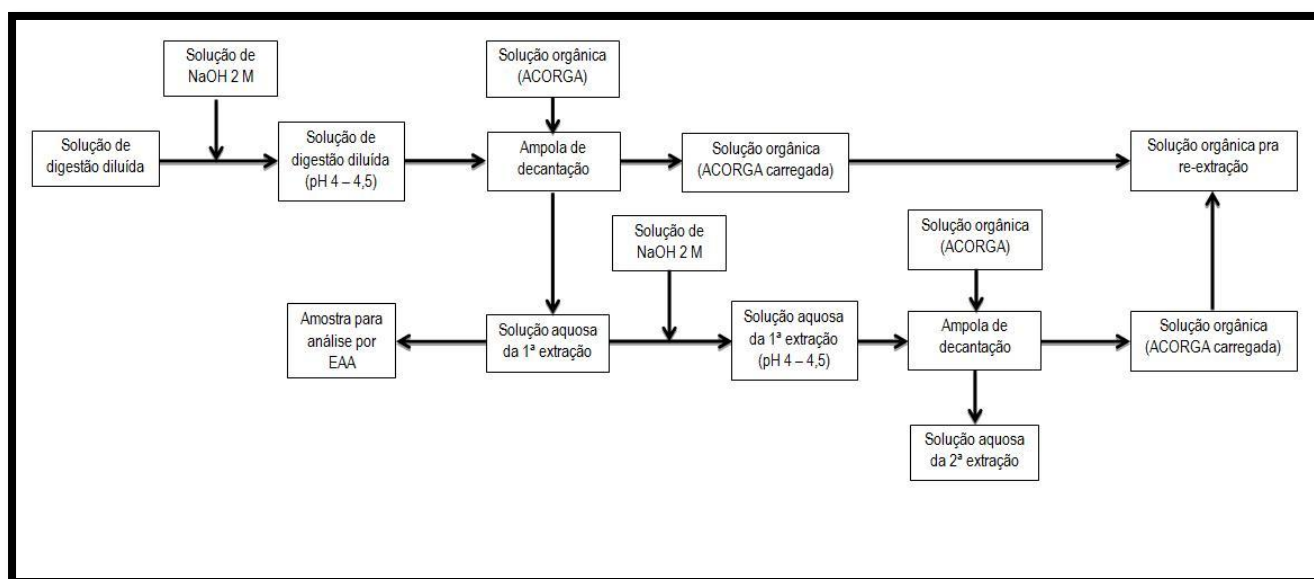


Figura 16 - Diagrama do processo de extração.

O processo de extração foi repetido para a fase aquosa resultante da primeira extração, tendo sido retiradas, previamente, amostras de 10 mL da fase aquosa para análise do cobre por EAA. Após realizada a análise, as amostras foram novamente adicionadas à fase aquosa submetida à etapa seguinte.

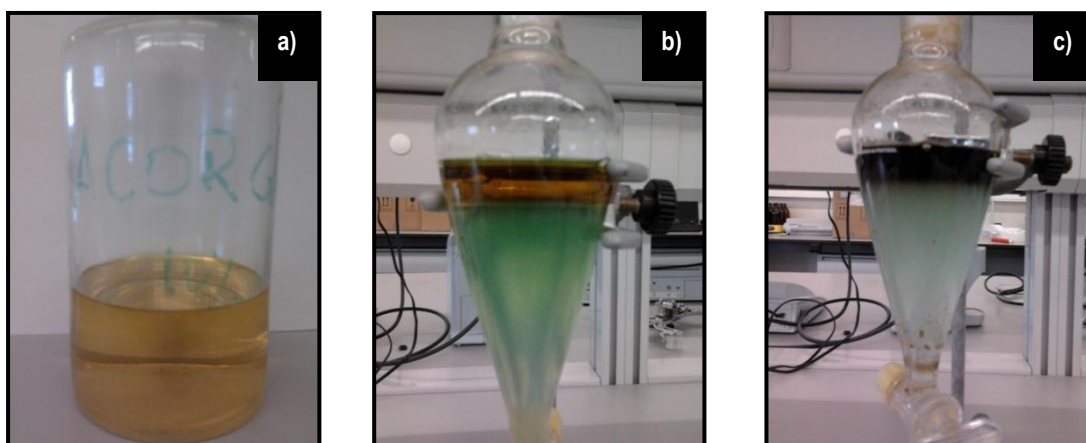


Figura 17 - Extração por solvente: a) ACORGA M577; b) Separação de fases pré-agitação; c) Fase de decantação.

De seguida, realizou-se a reextração do cobre da fase orgânica, preparando-se para tal uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) de 184 g/L. O processo de reextração é muito semelhante ao processo de extração (Figura 18), passando a ser descrito de seguida. Numa ampola de decantação adicionou-se 40 mL da solução de ACORGA M577 carregada e 20 mL de solução de H_2SO_4 184 g/L, promovendo-se a agitação durante um período de 5 minutos, deixando-se decantar de seguida.

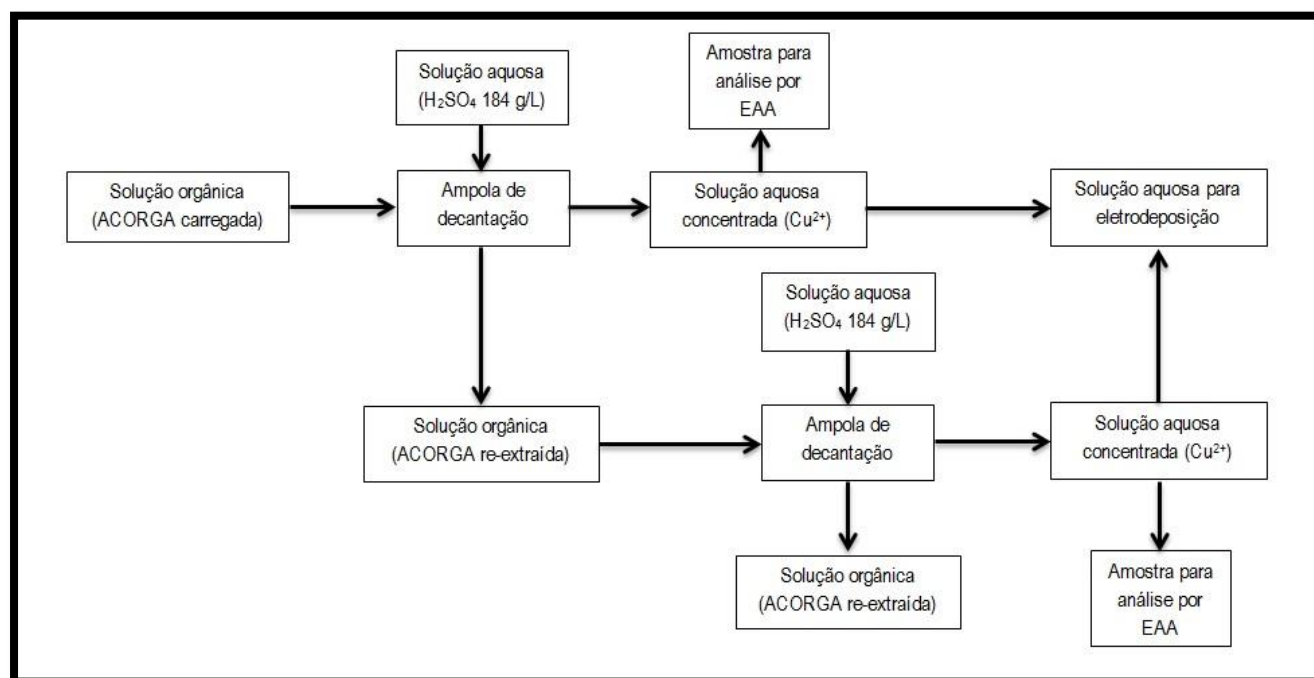


Figura 18 - Diagrama do processo de reextração.

Tal como no processo de extração, a reextração foi realizada na fase orgânica resultante do primeiro processo de reextração. Entre cada etapa de reextração, foram retiradas amostras de 10 mL da fase aquosa para análise do cobre por EAA. Tal como no processo anterior, após análise, as amostras foram novamente adicionadas à fase aquosa para a etapa seguinte do processo. As soluções finais obtidas encontram-se apresentadas na Figura 19.

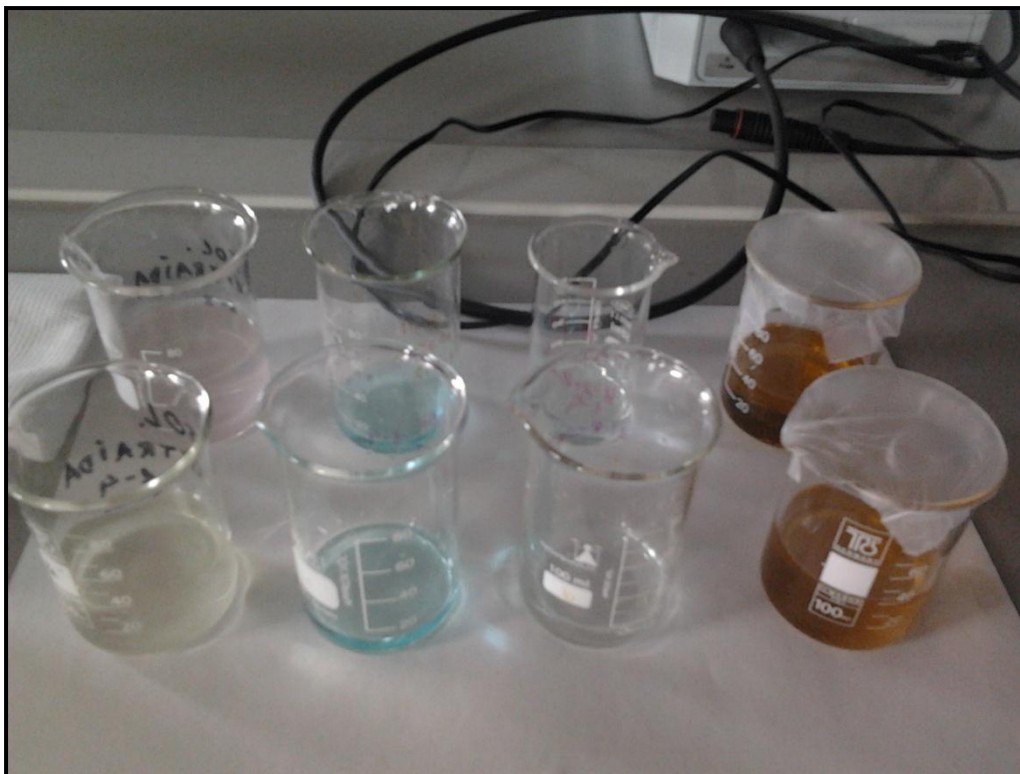


Figura 19 - Da esquerda para a direita: Solução de digestão extraída, soluções aquosas da 1ª e 2ª reextração e solvente orgânico recuperado.

Para recuperação da solução aquosa resultante do processo de reextração recorreu-se a um processo de eletrodeposição. Para tal, foi utilizado um ânodo de chumbo e um cátodo de latão, com dimensões de $6 \times 3,5 \text{ cm}^2$, e um gerador de corrente contínua KAISE (Figura 20a) que possibilitou a obtenção de uma densidade de corrente de $1,90 \text{ A/dm}^2$, valor que se considerou adequado, tendo em conta os valores descritos por Fiúza (2012). O processo foi efetuado durante um período de 1 hora, tendo-se retirado amostras ao fim de 30 minutos e de 60 minutos, para análise da concentração de cobre por EAA. Na Figura 20b são apresentados os elétrodos e a solução resultante, após eletrodeposição.

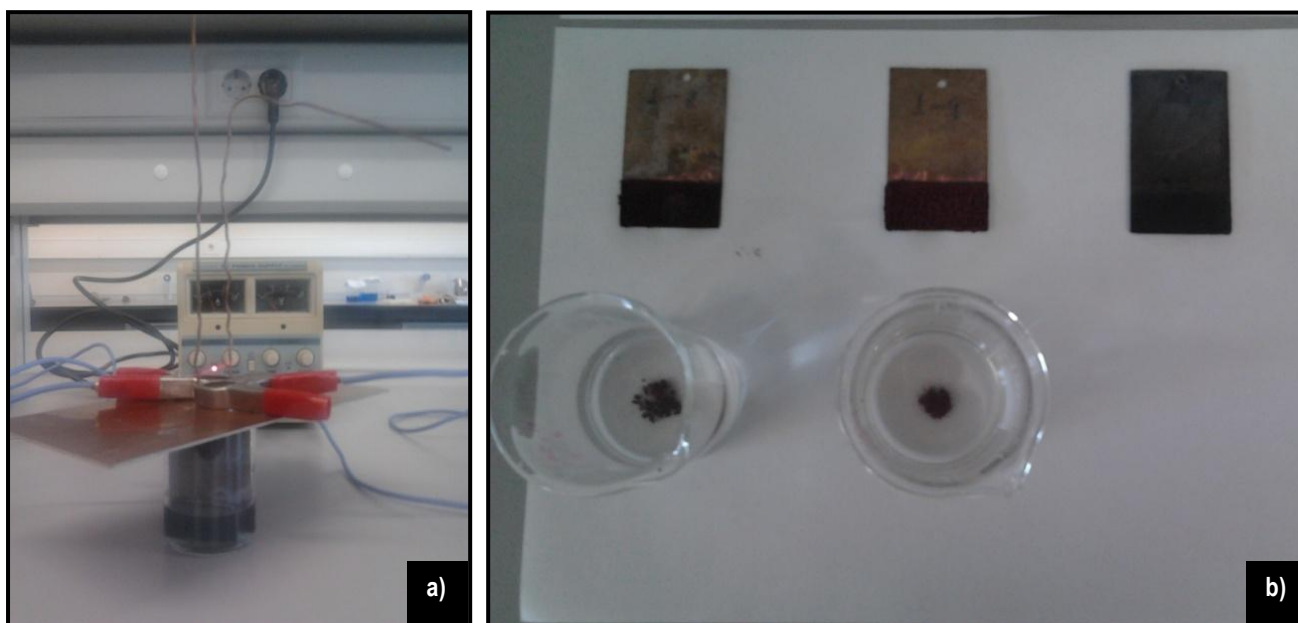


Figura 20 - Processo de eletrodeposição: a) Circuito usado para eletrodeposição; b) Elétrodos e solução após eletrodeposição.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ESCOLHA DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO

Como foi referido no **capítulo 4.3.2**, foi realizado um estudo preliminar comparativo entre dois métodos de extração (Norma ISO 11466 e *USEPA 3050B*), de forma a avaliar se existiriam diferenças significativas na quantificação dos metais que derivava de cada um destes. Neste estudo preliminar, a recolha de amostras foi feita aleatoriamente, do lote PCB1, da classe – $1,70 \pm 0,85$ mm.

No caso do método 1, as amostras foram previamente calcinadas, o que permitiu a remoção de componentes orgânicos, deixando mais expostos os metais para posterior extração por via de uma digestão em água-régia. Verificou-se que, em todas as amostras utilizadas, ocorreram perdas de massa da ordem dos 20%, pelo que a quantidade de amostra utilizada para calcinação foi ajustada para que desta etapa restasse cerca de 1 g, sendo esta posteriormente submetida à digestão ácida. Uma vez que a mufla não possibilitava a realização de programa de temperaturas automático, este foi ajustado/ registado manualmente, podendo ser visualizado na **Figura 21**. O ciclo de aquecimento até à temperatura de 800 °C incluiu patamares de 5 min a cada 100 °C. As taxas de aquecimento variaram entre 16,7 e 20 °C/min até 200 °C; entre 7,7 e 9,0 °C/min de 300 até 700 °C, sendo de 5,4 °C/min entre 700 e 800 °C.

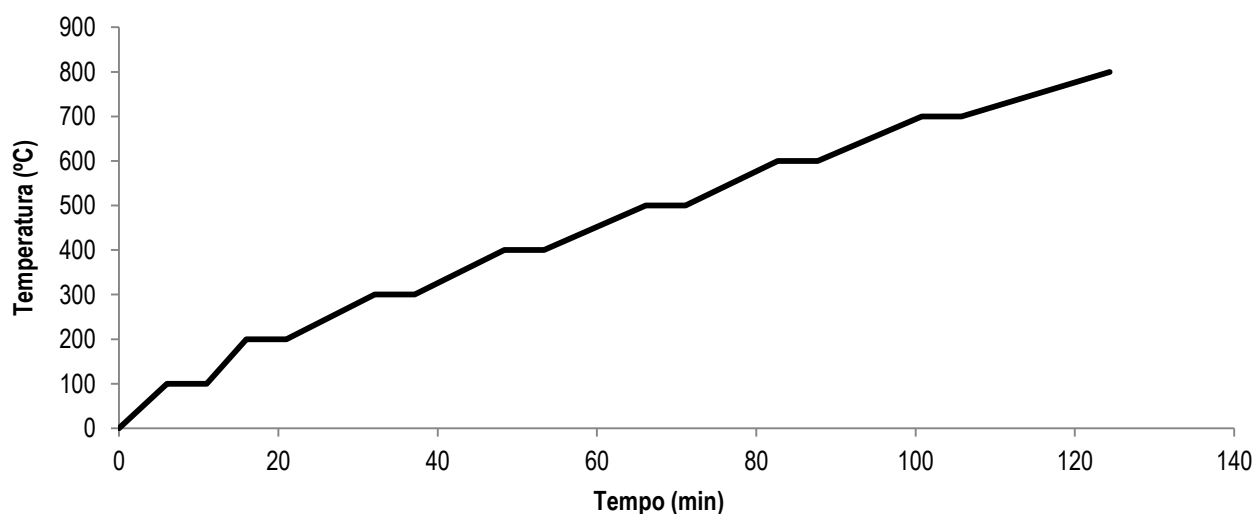


Figura 21 - Ciclo de aquecimento do processo de calcinação.

Os resultados decorrentes da análise segundo o método 1 (Norma ISO 11466) e 2 (*USEPA 3050B*), para os metais Au, Zn, Ag, Ni e Cu, encontram-se apresentados nas **Figuras 22 e 23**. Os resultados detalhados podem ser consultados no **Anexo II**.

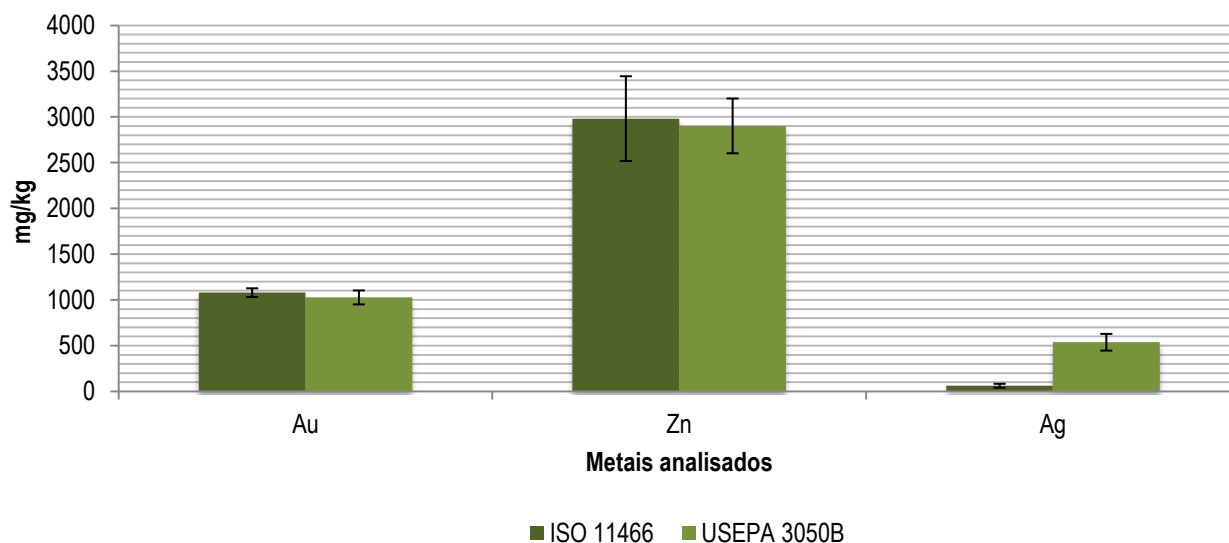


Figura 22 - Concentração de ouro, zinco e prata na classe - 1,70 + 0,850 mm, do lote PCB1, utilizando dois métodos de extração: ISO 11466, USEPA 3050B.

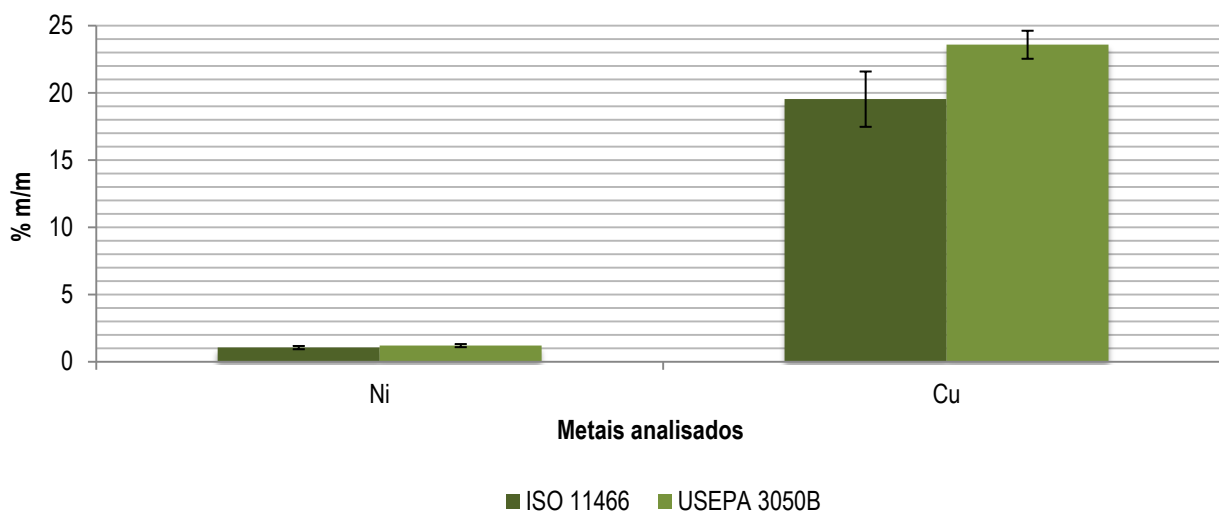


Figura 23 - Concentração de níquel e cobre na classe - 1,70 + 0,850 mm, do lote PCB1, utilizando dois métodos de extração: ISO 11466, USEPA 3050B.

A análise dos resultados mostra, em geral, diferenças pouco significativas entre os métodos. A diferença foi particularmente elevada no caso da prata (+772,64%), apresentando também alguma relevância para o cobre (+20,75%). Comparando com os resultados de estudos anteriores, verifica-se que a percentagem de prata obtida através de diversos processos de digestão e de PCI de diferentes origens varia entre 0,01% m/m e 0,33% m/m. Neste estudo, obteve-se um valor para a concentração de prata de 0,006% m/m e 0,054% m/m, para o método 1 e método 2, respetivamente. A grande diferença entre as concentrações de prata obtidas em ambos os métodos deve-se ao facto de, no método 1, utilizando água-régia, se formar cloreto de prata (AgCl) insolúvel, que é removido da solução durante a etapa de filtração

(Petter, Veit, & Bernardes, 2014; Rojas, 2003, 2009). Apesar da diferença de resultados, especialmente no caso da prata, optou-se por efetuar o processo de extração recorrendo ao método da norma ISO 11466, em virtude de se apresentar como um processo mais expedito, com menor tempo de operação, menor gasto de reagentes e de mais fácil aplicação. Note-se que como o método é aplicado de forma transversal a todos os ensaios, servirá com rigor o propósito fundamental de se fazerem estudos comparativos. Os resultados mostram contudo a necessidade de estudos futuros mais aprofundados neste âmbito. De facto, verifica-se que a extração de metais de PCI para sua quantificação é comumente feita usando o método de digestão em água-régia (Moraes, 2011; Park & Fray, 2009; Yamane, 2012), pelo que os resultados obtidos nos capítulos seguintes poderão também mais facilmente ser comparados com os referidos estudos.

5.2. QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS PRESENTES NOS LOTES

5.2.1. CALCINAÇÃO

Tal como para o ensaio preliminar, foi realizado manualmente o programa de temperaturas cujo registo se apresenta na **Figura 24**. Neste caso, verificou-se que as taxas de aquecimento nas 3 calcinações, de forma a efetuar a remoção da fase orgânica da totalidade das amostras, não variam significativamente, como esperado, relativamente ao programa anterior. Como tal, as taxas de aquecimento variaram entre 13,48 e 28,99 °C/min até 200 °C; entre 11,74 e 18,46 °C/min, de 300 até 500 °C; entre 7,05 e 9,68 °C/min, de 600 até 700 °C, e entre 5,18 e 5,82 °C/min para o último patamar, de 700 até 800°C. Tal como na etapa preliminar, foram efetuados patamares de 5 minutos entre cada 100 °C.

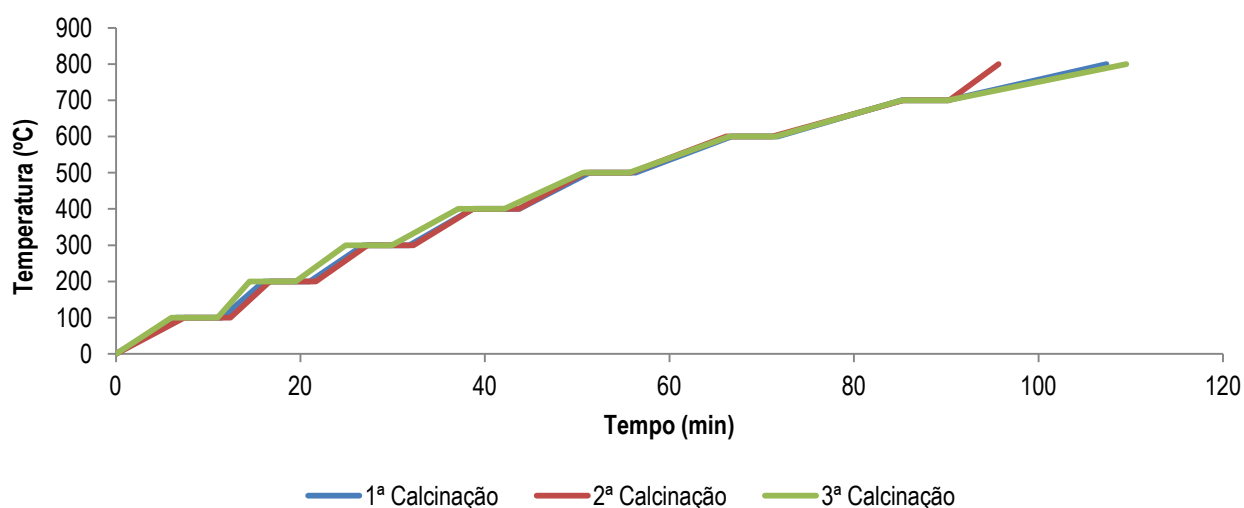


Figura 24 - Perfil de aquecimento para os processos de calcinação.

Para quantificação, o processo iniciou-se, como anteriormente referido, pela calcinação das amostras, tendo-se obtido dos ensaios preliminares o valor de 20% de perdas. Contudo, como se pode ver pela **Figura 25**, a perda de massa foi muito variável para os diferentes lotes. Os resultados detalhados podem ser consultados no **Anexo III**.

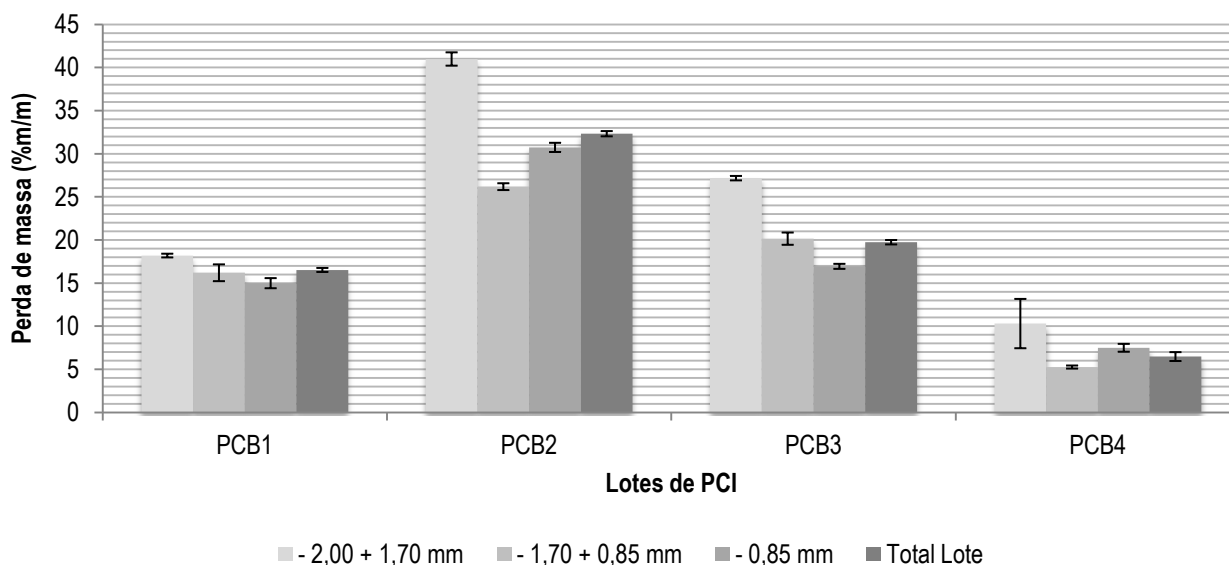


Figura 25 - Perda de massa por calcinação nos quatro lotes de PCI analisados (Placas de telemóveis (PCB1); Motherboards (PCB2); Placas de memória RAM (PCB3); Chips (PCB4)).

É possível observar que, para o lote PCB1, ocorreram perdas de massa inferiores aos valores esperados, de acordo com os ensaios preliminares. No lote PCB4 essas perdas são ainda menos significativas, em virtude da maior parte do material presente neste lote ser de natureza cerâmica, nomeadamente sílica, óxido de alumínio, mica e titanato de bário (Yamane, 2012). Relativamente ao lote PCB2, verifica-se que a perda de massa é superior aos valores previstos, em todas as granulometrias consideradas (40,99%, 26,18% e 30,74%, respetivamente). O mesmo se verifica para a maior granulometria do lote PCB3, com perdas de 27,17% m/m. De uma forma geral, é possível concluir que a maior parte da fração orgânica dos lotes testados se encontra na classe granulométrica de maiores dimensões, o que se traduz em maiores perdas durante a calcinação nesta fração.

Hall & Williams (2007) efetuaram a quantificação da fração orgânica, metálica e cerâmica em placas de computadores e telemóveis. Segundo estes autores, nas PCI de computadores a fração orgânica corresponde a 68% m/m e nas PCI de telemóveis corresponde a 16,9% m/m. Moraes (2011) estudou a composição de PCI de telemóveis e verificou que estas contêm cerca de 12,7% m/m de material orgânico, 24% m/m de material cerâmico e 63,3% m/m de metais. Yamane et al. (2011) efetuaram a quantificação de metais, fração cerâmica e fração polimérica em PCI de telemóveis e computadores. Neste estudo, concluíram que cerca de 13% da massa de PCI de telemóveis e 27% da massa de PCI de computadores correspondia à fração orgânica. Fazendo uma análise à perda de massa total em cada um dos lotes em estudo, verifica-se que a perda de massa contabilizada no lote PCB1 foi de 16,5% m/m, o que se apresenta bastante próximo dos resultados dos autores anteriormente referidos para a fração orgânica nas PCI de telemóveis. Para efeitos comparativos com o valor referido para a fração orgânica das PCI de computadores, as perdas de massa totais dos lotes PCB2, PCB3 e PCB4 têm de ser consideradas em conjunto. Posto isto, considerando que se verificaram perdas de massa de 32,3% m/m, 19,7% m/m e 6,5% m/m, nos lotes PCB2, PCB3 e PCB4, respetivamente, a média ponderada destes valores, baseado na massa total existente em cada classe granulométrica e em cada lote de PCI, corresponde a uma perda de massa total de 28,9% m/m. Este valor apresenta-se bastante próximo do valor

verificado por Yamane et al. (2011) para a fração orgânica, mas bastante diferente do valor obtido por Hall & Williams (2007). Esta diferença poderá, eventualmente, dever-se ao facto de as placas de computadores utilizadas por este último autor serem diferentes daquelas utilizadas no presente estudo, uma vez que os autores referem que foram utilizadas não só placas de computadores, mas também dos respetivos monitores.

5.2.2. DETERMINAÇÃO DO OURO E COBRE

Após as etapas de calcinação e digestão, foi efetuada a análise por EAA para determinação das concentrações de ouro e cobre presentes em solução. Os valores obtidos podem ser observados nas **Figuras 26 e 27**. Os resultados detalhados podem ser consultados no **Anexo III**.

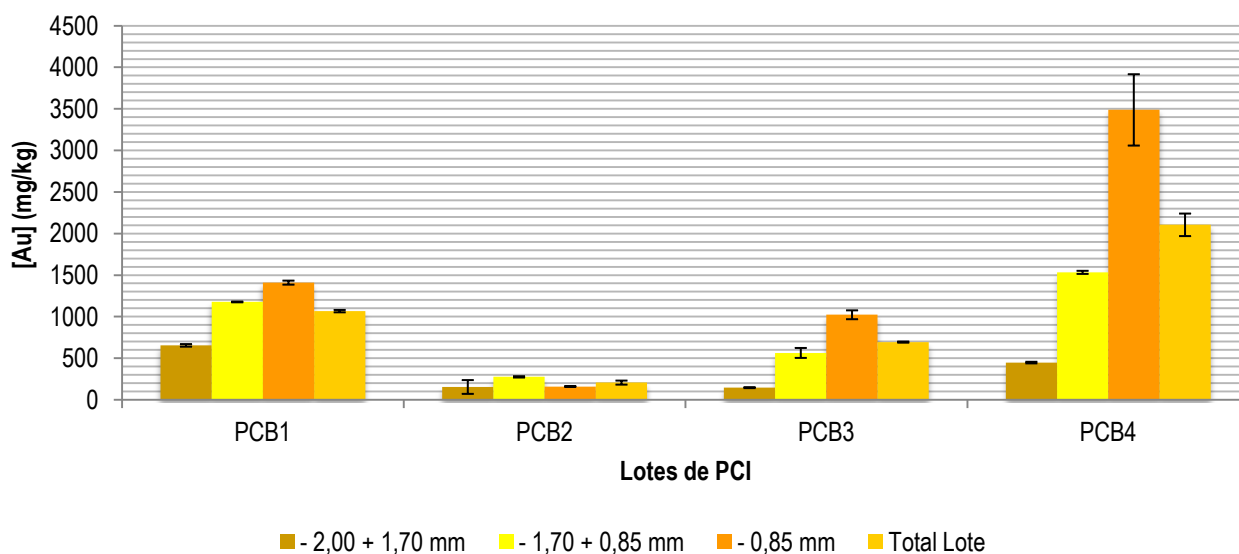


Figura 26 - Concentração de ouro obtida nas diferentes classes granulométricas, nos quatro lotes analisados (Placas de telemóveis (PCB1); Motherboards (PCB2); Placas de memória RAM (PCB3); Chips (PCB4)).

Relativamente às concentrações de ouro, é possível observar que os valores mais elevados ocorreram, para os lotes PCB1, PCB3 e PCB4, na classe granulométrica de menores dimensões ($- 0,850$ mm), sendo que o valor mais elevado foi de 3488 mg/kg, no caso do lote PCB4. Outro aspeto a ter em conta é a baixa concentração deste metal no lote PCB2, o que evidencia que a maior parte do ouro nestas PCI se encontra, de facto, nos componentes retirados deste lote, e que constituem os lotes PCB3 (placas de memória RAM) e PCB4 (chips), que apresentam concentrações bastante superiores. A contabilização da concentração mássica total deste metal em cada um dos lotes demonstra que o mesmo se encontra em maior quantidade nos lotes PCB1 e PCB4, com concentrações de 1066 e 2105 mg/kg, respetivamente.

Como esperado, as concentrações de cobre obtidas são muito superiores às de ouro, em virtude das maiores quantidades deste metal presentes nas PCI. Contrariamente ao ouro, não existem variações significativas do teor deste metal nas diferentes classes granulométricas. A única exceção verifica-se para a classe granulométrica intermédia, no lote PCB2, que apresenta um valor de concentração de cobre superior às restantes classes granulométricas (cerca de 22,5%). Evidenciam-se diferenças significativas entre o lote PCB1 e os restantes, tendo este as maiores concentrações, representando cerca de 25,4% da massa de PCI, enquanto nos restantes a concentração variou entre 13 e 15%.

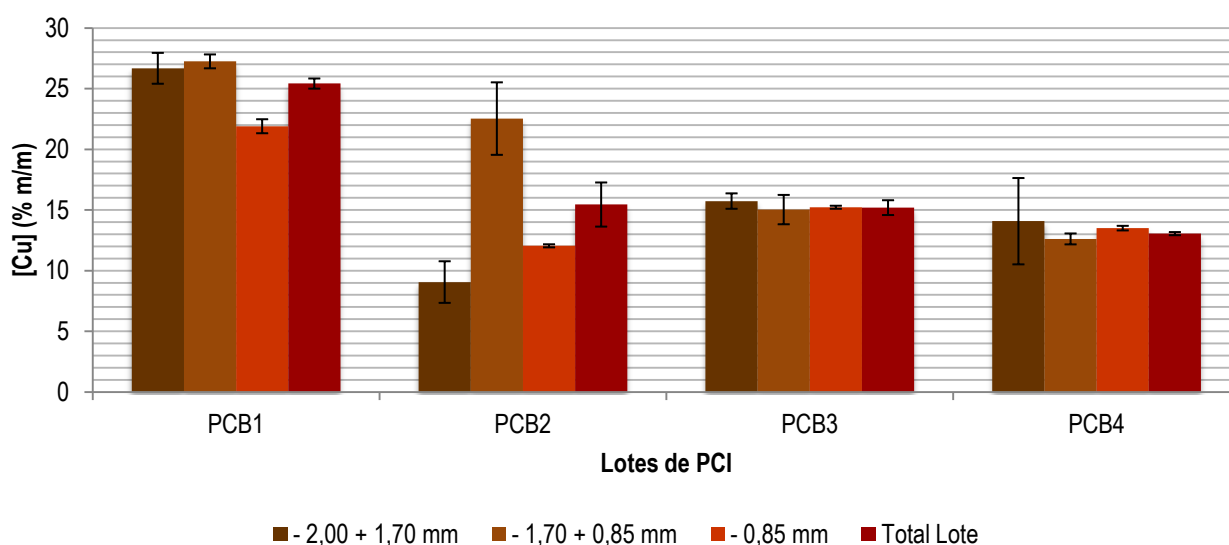


Figura 27 - Concentração de cobre obtida nas diferentes classes granulométricas (Placas de telemóveis (PCB1); Motherboards (PCB2); Placas de memória RAM (PCB3); Chips (PCB4)).

Num estudo efetuado por Quinet et al. (2005) utilizando PCI de telemóveis, foi obtida uma concentração de ouro e cobre de 0,06% e 27,37%, na amostra original, e de 0,08% e 12,56%, na granulometria mais baixa ($- 0,3$ mm) respetivamente. Da mesma forma, a maior concentração de ouro, no lote PCB1 também se verificou na granulometria mais baixa, correspondendo a uma concentração de 0,14% (1409 mg/kg), superior ao valor obtido no referido estudo, provavelmente, em virtude da classe granulométrica inferior ser de calibre superior àquela mencionada no estudo referido; relativamente à concentração de ouro na massa total que constituía o referido lote, a concentração de ouro obtida foi de 0,10% (1066 mg/kg), também superior ao valor referido pelo autor, em virtude das características do próprio resíduo. Relativamente à concentração de cobre, no presente estudo obteve-se uma concentração na granulometria mais baixa de 21,9% e de 25,4%, na totalidade do lote. Dos valores obtidos, apenas o valor da concentração total de cobre no lote se assemelha ao valor obtido pelos autores referidos.

O estudo efetuado por Ventura (2014), com base em resíduos de PCI, demonstrou que as maiores concentrações de ouro e cobre se verificavam nas classes granulométricas $- 1,70 + 0,850$ mm e $- 0,850 + 0,425$ mm, em ambos os lotes estudados (Lote 1 e Lote 2), constituídos por material algo semelhante aos lotes PCB2 e PCB3, respetivamente. A concentração total nas placas obtidas por este autor foram de 0,01%, para o ouro, e entre 14% e 20%, para o cobre, no Lote 1, e entre 0,05% e 0,61%, para o ouro, e entre 10% e 21%, para o cobre, no Lote 2. As concentrações de ouro e cobre nos lotes PCB2 e PCB3 apresentam-se na mesma ordem de grandeza, tendo-se obtido uma concentração de 0,02% (206 mg/kg) e 0,07% (693 mg/kg) para o ouro e 15,4% e 15,2% para o cobre. Relativamente ao cobre, verifica-se que, no lote PCB3, a concentração de cobre nas 3 granulometrias é semelhante, contrariamente ao verificado pelo autor referido. Esta diferença poderá advir do facto de este autor ter utilizado lotes contendo material mais rico neste metal, diferindo assim dos lotes utilizados no presente estudo, nomeadamente placas gráficas.

Os resultados obtidos na etapa de quantificação de ouro e cobre nos lotes de PCI e a identificação das classes granulométricas com maiores concentrações destes metais, permitiu selecionar quais as amostras a ser alvo dos métodos de recuperação dos referidos metais. Para os processos de extração por solventes e eletrodeposição foram selecionadas as amostras PCB_1-3 e PCB_1-4 (27,2% m/m), e para o processo de precipitação, usando sulfato ferroso e nitrito de sódio, selecionaram-se as amostras PCB_4-3, PCB_4-4 (1533 mg/kg), PCB_4-5 e PCB_4-6 (3488 mg/kg).

5.3. OBSERVAÇÃO POR LUPA ESTEREOSCÓPICA

As **Figuras** seguintes permitem não só uma análise qualitativa das diferentes classes granulométricas, mas também servem como complemento à quantificação de metais feita no capítulo anterior.

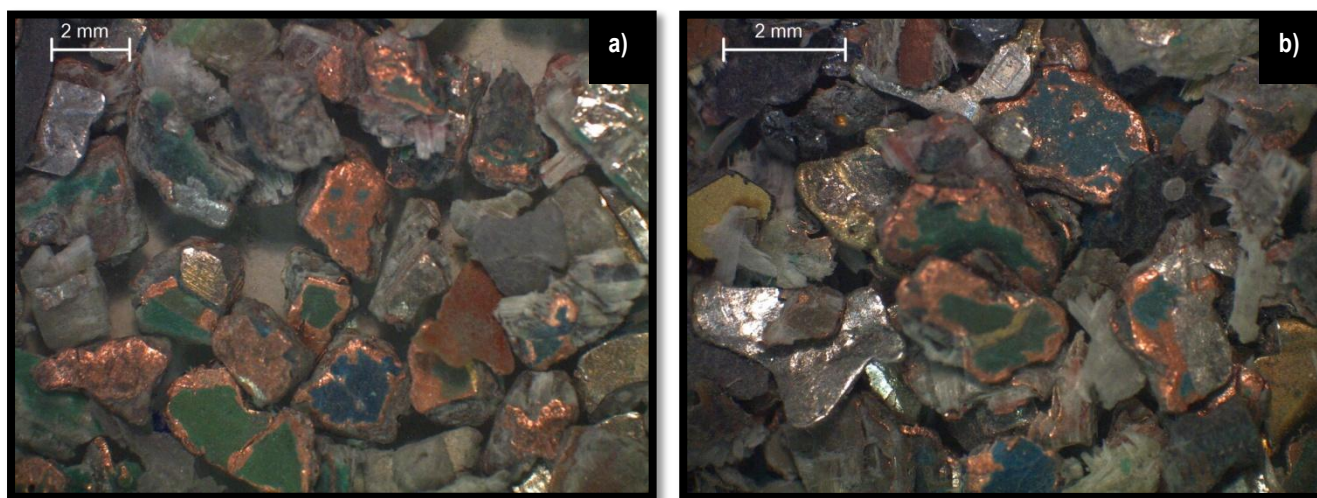


Figura 28 - Observações do lote PCB1. a) - 2,00 + 1,70 mm; b) - 1,70 + 0,85 mm.

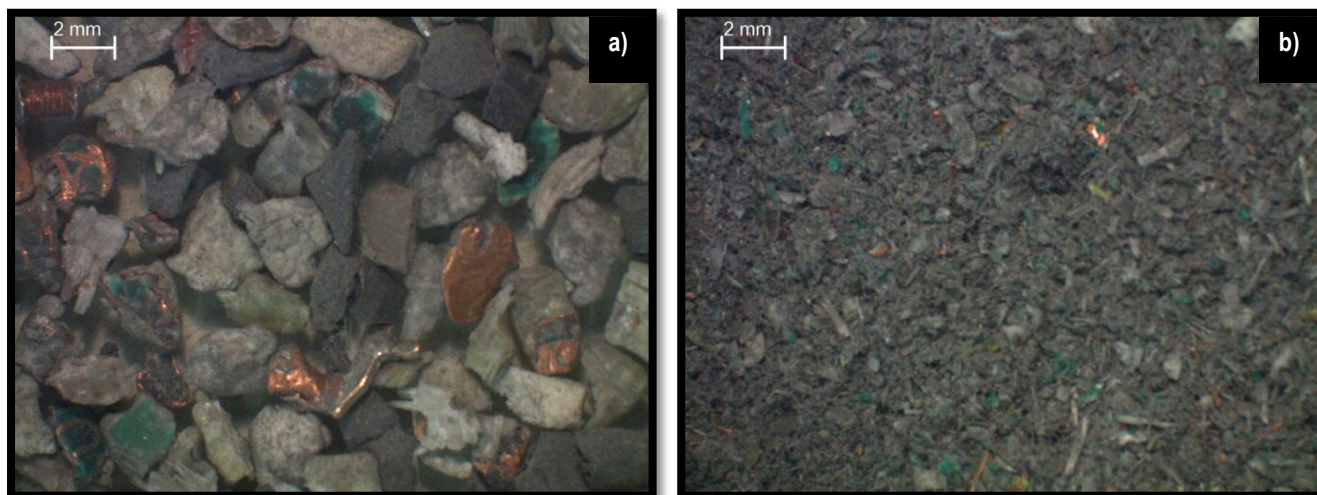


Figura 29 – Observações do lote PCB2. a) - 2,00 + 1,70 mm; b) - 0,85 mm.

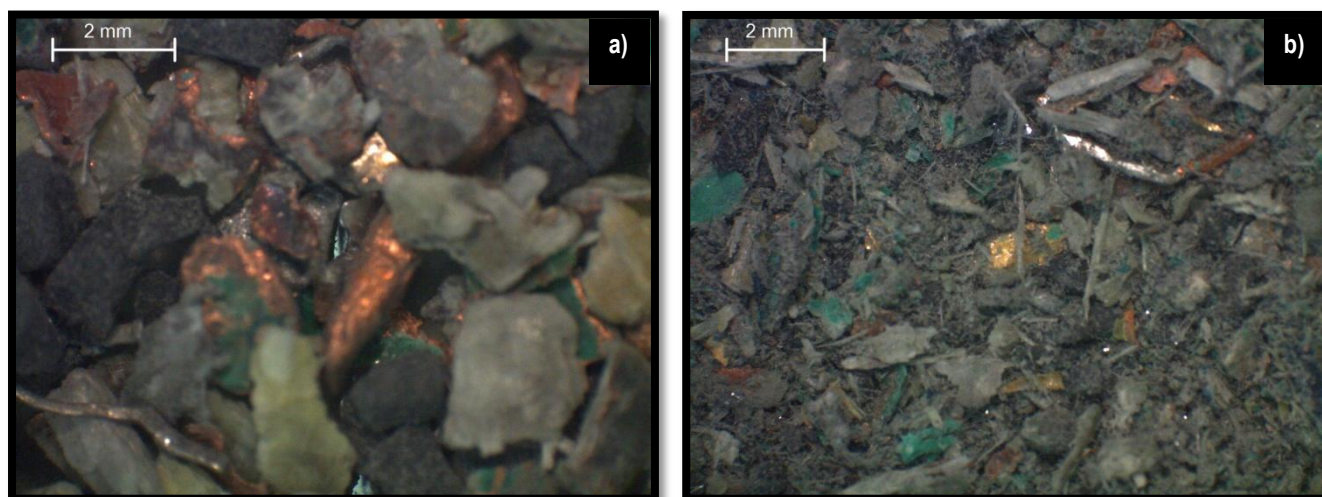


Figura 30 - Observações do lote PCB3. a) - 1,70 + 0,85 mm; b) - 0,85 mm.

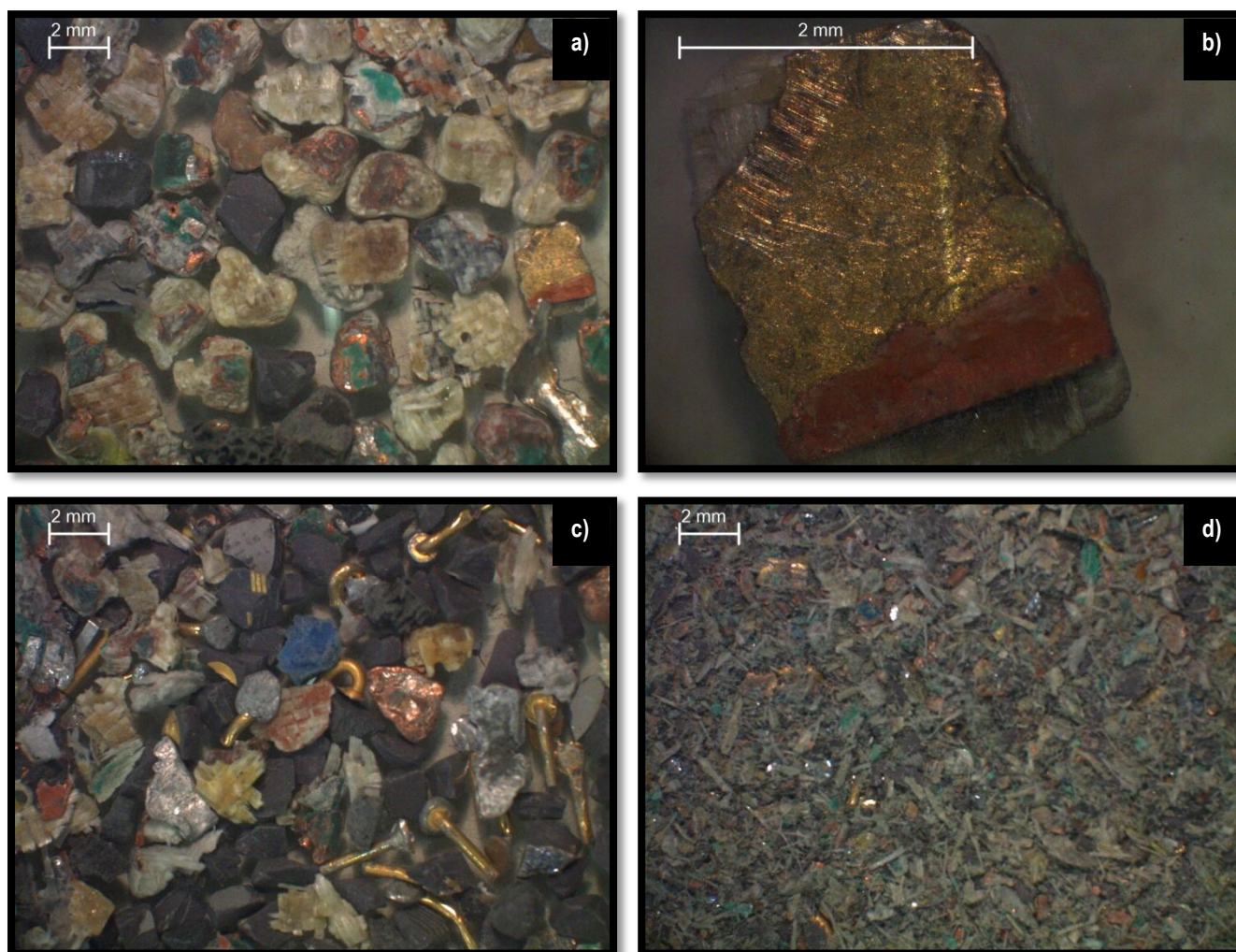


Figura 31 - Observações do lote PCB4. a) - 2,00 + 1,70 mm; b) Pormenor da classe - 2,00 + 1,70 mm; c) - 1,70 + 0,85 mm; d) - 0,85 mm.

As **Figuras** anteriores permitem observar a elevada quantidade de cobre presente no lote PCB1, tal como se constatou pelos valores obtidos anteriormente. Em todas as **Figuras** apresentadas é bastante mais simples a

identificação da presença de cobre do que de ouro. No entanto, na **Figura 31** é possível identificar a presença deste metal no lote PCB4, no qual se verificaram as maiores concentrações do mesmo.

5.4. RECUPERAÇÃO DE OURO

Como referido no **capítulo 4.4**, a recuperação do ouro presente na solução de digestão foi efetuada recorrendo a dois reagentes, o sulfato ferroso e o nitrito de sódio. Para a recuperação do ouro presente em solução, utilizando sulfato ferroso, e de acordo com o estudo efetuado por Hoke (1940) e Ammen (1984), foi utilizada uma razão FeSO_4/Au de 5,84 g/g e uma solução de sulfato de ferro de 480 g/L. Relativamente à utilização de nitrito de sódio, Livingstone (1931) sugere uma razão NaNO_2/Au de 8 g/g, tendo sido utilizada uma solução de nitrito de sódio de 14 g/L. Em ambos os casos, foram preparadas diluições das soluções, de forma a colocar em solução a massa de reagente necessária à precipitação do ouro.

A análise das soluções, após a realização do ensaio de precipitação, permitiu concluir acerca da viabilidade da utilização dos métodos considerados. Nas **Figuras 32 e 33** apresentam-se os valores de concentração mássica obtidos nas soluções após a aplicação destes reagentes. Os resultados detalhados podem ser consultados no **Anexo IV**.

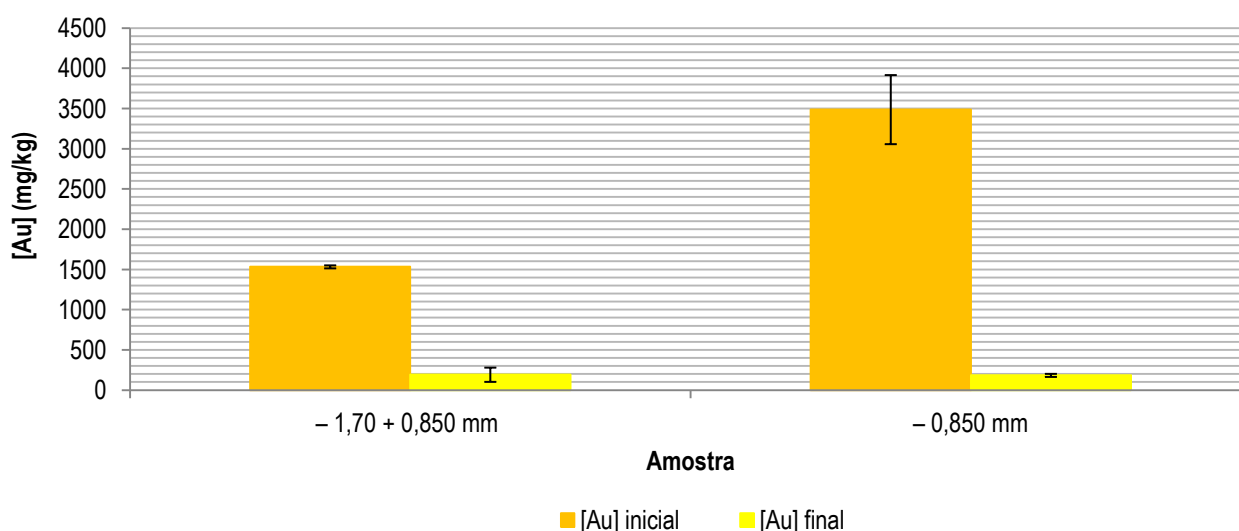


Figura 32 - Concentrações inicial e final de ouro, após a ação de sulfato ferroso.

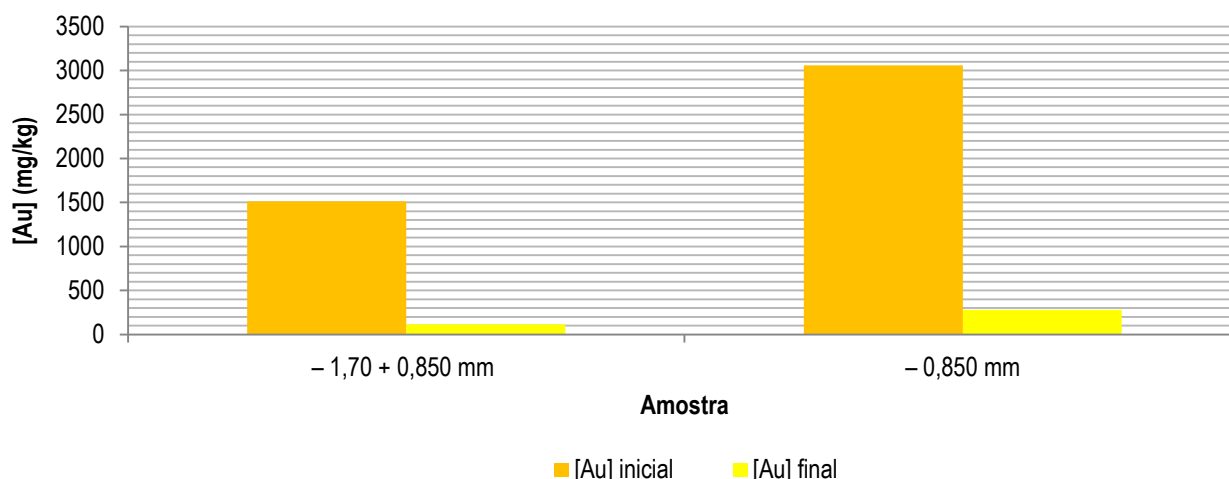


Figura 33 - Concentração inicial e final de ouro, após ação do nitrito de sódio.

Os rendimentos globais de recuperação obtidos para os dois métodos foram de 87,5% e 94,6%, para o sulfato ferroso, e de 92,4% e 90,5%, para o nitrito de sódio, respetivamente para a granulometria $- 1,70 + 0,85$ mm e $- 0,85$ mm. Foram realizados mais ensaios utilizando o sulfato ferroso (2 réplicas de cada classe), em virtude de ser o reagente, dos dois utilizados, mais citado na bibliografia consultada (Ammen, 1984; Hoke, 1940; Rojas, 2003, 2009; Sheng & Etsell, 2007). No caso da avaliação do nitrito de sódio, optou-se por realizar dois ensaios em classes diferentes. Numa análise geral, os valores de rendimento obtidos sugerem que ambos os processos permitem uma recuperação da massa de ouro em solução bastante satisfatória, em ambas as classes granulométricas estudadas. Verifica-se também que o rendimento global das amostras na granulometria $- 1,70 + 0,85$ mm se apresenta inferior a 90%, em virtude de umas das amostras ter apresentado um rendimento bastante inferior às restantes (81,92%), que poderá ter resultado de um processo de remoção de ácido nítrico da solução de digestão menos eficiente, ocorrendo o consumo do sulfato ferroso em reações que não a precipitação do ouro presente em solução.

Comparando com outros estudos, Rojas (2003) recorreu a sulfato ferroso para a recuperação da massa de ouro, proveniente de resíduos de joalheria, numa solução de água-régia, tendo obtido rendimentos de 92,73%, valor que se apresenta muito semelhante àqueles obtidos nas amostras processadas, o que é um excelente resultado se tivermos em consideração o tipo de matéria-prima usada. Num outro estudo, Potgieter et al. (2004), usando resíduos de joalheria, recorreram também a uma método de digestão usando água-régia e precipitação do ouro em solução usando sulfato ferroso, tendo obtido rendimentos mássicos de 99,9%, algo superiores aos valores obtidos neste trabalho, por ventura resultado da utilização de uma solução não tão carregada com uma grande variedade de metais, ao contrário do que aconteceu com a solução de digestão do presente estudo.

5.5. RECUPERAÇÃO DE COBRE

5.5.1. EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

O processo de extração por solventes foi efetuado como forma de isolar o cobre presente na solução de digestão, para um posterior processo de recuperação deste metal.

Assumindo que a concentração inicial de cobre, na fase orgânica e na solução de hidróxido de sódio era nula, face à pureza dos mesmos, foi calculada a concentração de cobre na fase orgânica, depois de cada processo de extração, recorrendo a um balanço de massas, conforme representado na equação 11.

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq. i.}} \cdot V_{\text{aq. i.}} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq. f.}} \cdot V_{\text{aq. f.}} + [\text{Cu}^{2+}]_{\text{org. f.}} \cdot V_{\text{org. f.}} \quad (11)$$

A **Figura 34** apresenta a evolução da concentração de cobre na solução aquosa e na solução orgânica, ao longo dos dois processos de extração e a **Figura 35** apresenta os valores dos rendimentos para a 1ª extração e 2ª extração e o rendimento global, envolvendo ambas as etapas de extração.

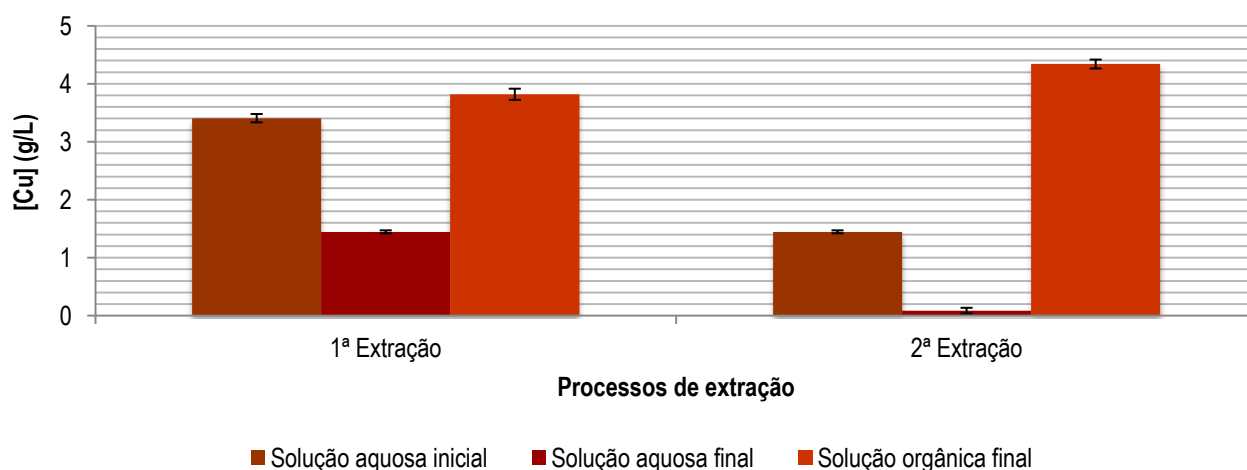


Figura 34 - Concentração de cobre na solução aquosa e orgânica, no decorrer do processo de extração.

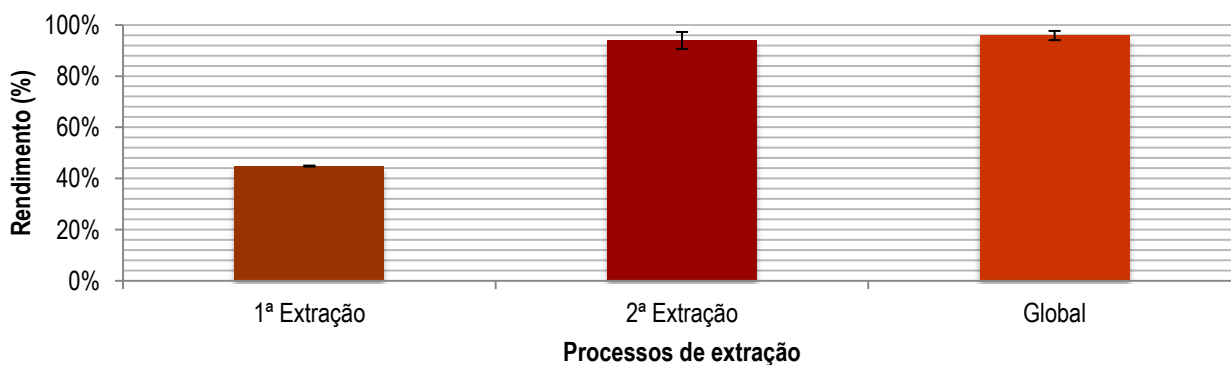


Figura 35 - Rendimento do processo de extração.

A análise combinada das **Figuras 34 e 35** permite verificar que grande parte da massa de cobre presente na fase aquosa foi transportada para a fase orgânica, quer devido ao elevado rendimento global, que atingiu um valor médio de 95,9%, quer em virtude dos baixos valores de concentração de cobre obtidos pela análise da fase aquosa por EAA, após a 2ª extração. Pelos resultados obtidos, pode-se também verificar que a maior parte da massa de cobre é transferida na 2ª extração, com um rendimento médio de 93,9%, enquanto a 1ª extração apresenta um rendimento médio de 44,8%. Os resultados detalhados podem ser consultados no **Anexo V**.

A obtenção dos valores de concentração de cobre na fase orgânica possibilita a construção de curvas isotérmicas, que demonstram a distribuição da concentração do metal em estudo entre as duas fases. Contudo, neste estudo, não foi possível a construção de uma curva representativa da distribuição do cobre entre as fases, por carência de valores em quantidade suficiente, uma vez que apenas se efetuaram dois processos de extração.

Le et al. (2011) efetuaram um processo de extração de cobre de uma solução de digestão recorrendo a um solvente orgânico LIX 984 N, com rendimentos máximos de 99,7%, num processo efetuado em contracorrente, com 3 estágios de extração. Oliveira (2012) recorreu a um processo de extração por solventes de forma a isolar numa fase orgânica o cobre presente numa solução de digestão. O solvente orgânico utilizado permitiu rendimentos de extração da ordem de 98,9%, recorrendo a 4 estágios de extração. Utilizando condições operatórias diferentes, verifica-se que os rendimentos obtidos neste trabalho se aproximam bastante dos indicados anteriormente, ainda que algo inferiores.

De seguida, foi efetuado o processo de reextração do cobre na fase orgânica para uma nova fase aquosa, no caso uma solução de ácido sulfúrico. Utilizando um balanço de massa semelhante ao anterior, foi possível o cálculo da massa de cobre que permaneceu na fase orgânica. Os resultados dos processos de reextração efetuados apresentam-se nas **Figuras 36 e 37**.

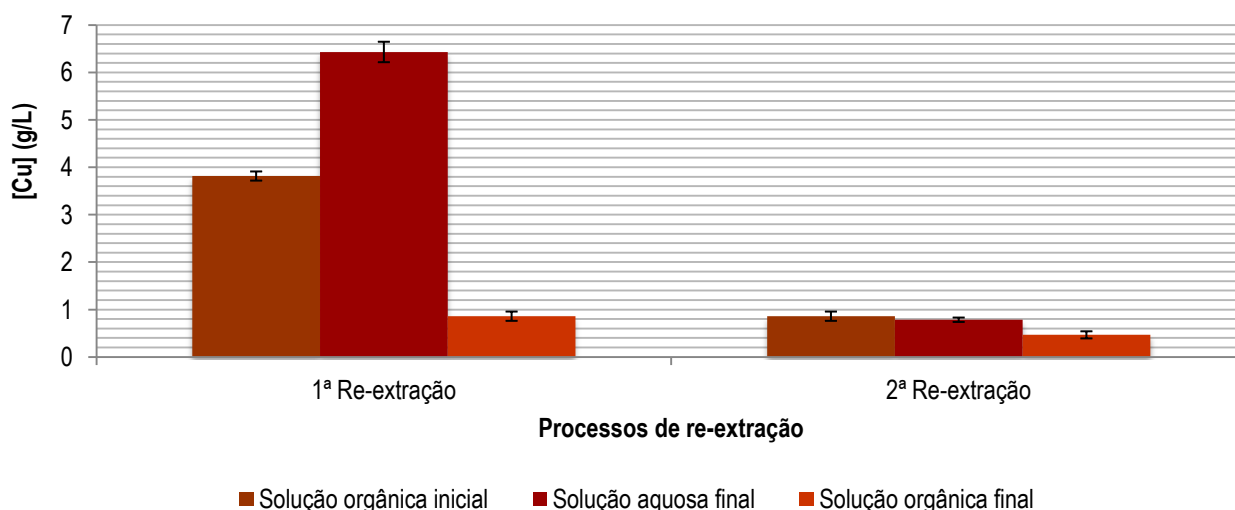


Figura 36 - Concentração de cobre na solução aquosa e orgânica, no decorrer do processo de reextração.

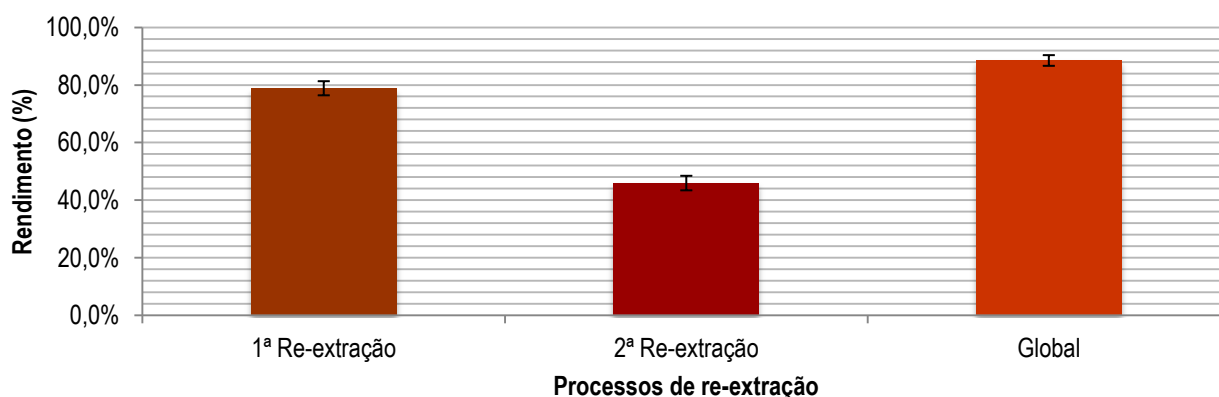


Figura 37 - Rendimentos do processo de reextração.

Mais uma vez se confirma o sucesso deste processo na transferência do cobre entre fases, ainda que com rendimentos inferiores ao processo de extração. Embora a concentração de cobre na solução aquosa inicial não seja nula, é desprezável relativamente ao valor da concentração inicial de cobre na fase orgânica, daí não se fazer a sua representação gráfica. Os resultados obtidos permitem ainda concluir que grande parte da massa de cobre foi transferida para a fase aquosa na 1ª reextração, com um rendimento médio de 78,9%, enquanto a 2ª reextração apenas apresenta um rendimento médio de 45,9%, ao contrário do que acontecia no processo de extração. A globalidade do processo de reextração do cobre para a fase aquosa apresentou um rendimento de 88,5%. Os resultados detalhados podem ser consultados no **Anexo V**.

Qing-ming et al. (2007) obtiveram rendimentos máximos de reextração de 97,8%, numa gama de concentrações da solução de ácido sulfúrico que variou entre 150 e 300 g/L. Num outro estudo, efetuado por Le et al. (2011) foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico de 360 g/L de forma a proceder à reextração do cobre presente numa solução orgânica LIX 984 N carregada com cobre, tendo sido obtidos rendimentos da ordem dos 99%, utilizando quatro andares de reextração. Comparativamente aos valores obtidos no presente estudo, verifica-se que o valor do rendimento global obtido se encontra algo abaixo daqueles apresentados anteriormente. Contudo, estes elevados valores foram obtidos como resultado de uma aplicação de condições operatórias ótimas, tendo em conta os reagentes utilizados e as soluções em estudo, pelo que estudos posteriores de otimização poderão levar a maiores rendimentos.

5.5.2. ELETRODEPOSIÇÃO

Os resultados decorrentes do processo de eletrodeposição do cobre apresentam-se nas **Figura 38 e 39**.

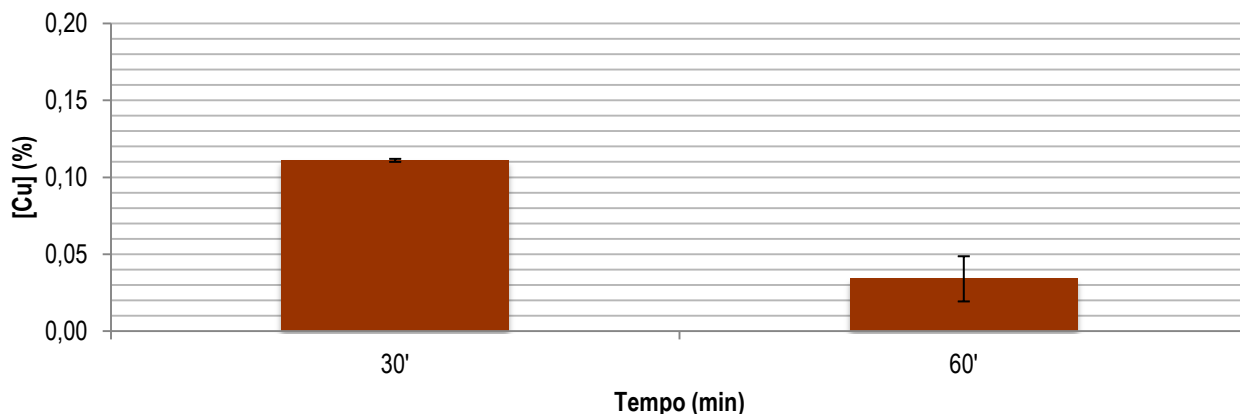


Figura 38 - Concentração de cobre na solução aquosa, em diferentes períodos de análise.

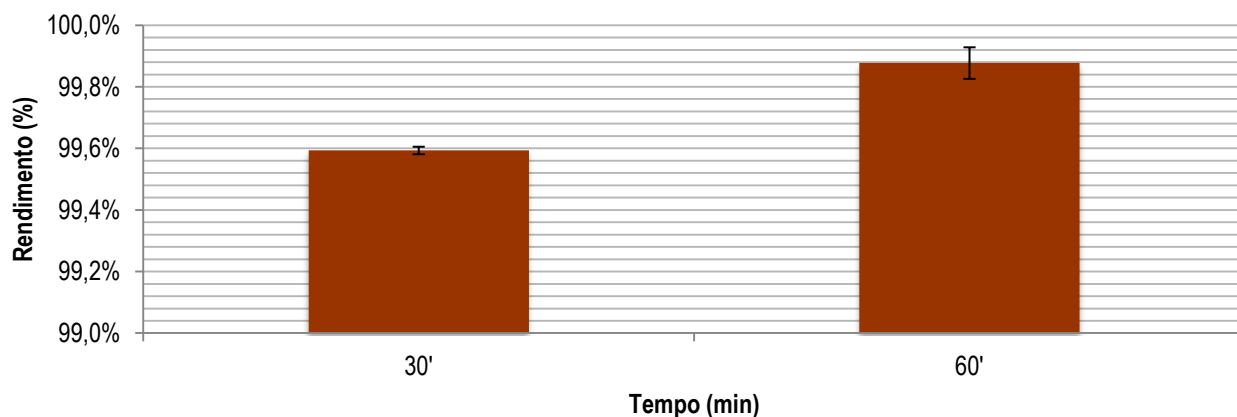


Figura 39 - Rendimentos do processo de eletrodeposição.

Verificou-se que o processo de eletrodeposição foi bastante eficiente na remoção do cobre presente na solução aquosa, conforme se verifica pela concentração final de cobre na solução aquosa, podendo também verificar-se que, ao fim de 30 minutos, se obtiveram rendimentos muito próximos de 100%, indicando que não teria sido necessário prolongar o processo por um período de 60 minutos. Os resultados detalhados podem ser consultados no **Anexo V**.

De forma a validar os valores de concentração obtidos, foi analisada a massa de cobre que teoricamente deveria ser eletrodepositada e aquela que de facto foi eletrodepositada. Os valores obtidos apresentam-se na **Tabela 4**.

Tabela 4 - Resultados teóricos e experimentais relativos à eletrodeposição do cobre.

Lote	PCB1	
Amostra	PCB_1-3	PCB_1-4
m Cu solução final (g)	$6,076 \times 10^{-7}$	$2,408 \times 10^{-7}$
m Cu eletrodepositado teórico (g)	0,1034	0,1005
m Cu eletrodo (g)	0,2244	0,2542
m Cu filtro (g)	0,4075	0,5134
m Cu total (g)	0,6319	0,7676

Os valores da **Tabela 4** demonstram que a massa total depositada no cátodo excede o valor previsto. Este valor excessivo poderá ter sido causado pelas seguintes razões:

- Co-deposição de outros metais presentes na solução aquosa, revelando que o solvente orgânico utilizado não é seletivo para o cobre;
- Degradação do ânodo de chumbo e deposição deste metal no cátodo;
- Degradação dos suportes utilizados para manter os eletrodos suspensos na solução.

Veit et al. (2006) obtiveram rendimentos máximos de 41% ao efetuar um processo de eletrodeposição a partir de uma solução de ácido sulfúrico e 30,5% a partir de uma solução de água-régia. Segundo o autor, estes valores são justificados em função da baixa concentração de cobre nas soluções (cerca de 5 g/L) e da elevada concentração das soluções ácidas (cerca de 20%). Estes baixos valores poderão também ser causados por uma elevada variedade de metais nas soluções de digestão, que interferem no processo de eletrodeposição de cobre no eletrodo, daí o rendimento obtido ser tão inferior àquele verificado no presente estudo. Oliveira (2012) obteve rendimentos superiores a 90% através da utilização de um processo de eletrólise para recuperação do cobre presente numa solução aquosa. Ao contrário do estudo de Veit et al. (2006), foi utilizado em primeiro lugar um processo de extração por solventes, que permitiu obter uma fase aquosa final contendo cobre e baixas concentrações de outros metais interferentes, possibilitando a obtenção de rendimentos superiores no processo de eletrólise. Embora a solução orgânica e as condições operatórias não sejam as mesmas, verifica-se que o rendimento obtido no presente trabalho se adequa àquele obtido pelos referidos autores.

O rendimento global da combinação do processo de extração por solventes e eletrodeposição atingiu um valor médio de 99,75%, valor que se apresenta bastante satisfatório, sendo também concordante com o obtido por Oliveira (2012), isto é, superior a 90%.

6. CONCLUSÕES

Os processos hidrometalúrgicos estudados no presente trabalho, tendo em vista a recuperação de metais de placas de circuito impresso, permitiram retirar algumas conclusões, tendo como principal objetivo a sua aplicação à escala industrial.

Numa etapa inicial, é vantajoso efetuar um processamento inicial das placas, de forma a remover alguns materiais e componentes. Na impossibilidade de o processamento poder ser feito de forma manual, em virtude da escala de aplicação não o permitir, não será de descurar a aplicação de um método mecânico para esta função.

A etapa de processamento físico e mecânico contemplou processos convencionais, incluindo o desmantelamento já referido, fragmentação, e separação do material em diferentes classes granulométricas. A etapa de fragmentação foi efetuada em duas fases, em virtude da alimentação a ambos os fragmentadores utilizados não poder ser feita com o material nas suas dimensões originais. Contudo, a uma escala mais elevada, não será necessário efetuar um corte das placas nem uma fragmentação faseada, se houver a possibilidade de reduzir as mesmas às dimensões desejadas numa só etapa.

Numa fase inicial, a realização de ensaios recorrendo a dois diferentes métodos de extração permitiu concluir que o método explicitado na norma ISO 11466 se apresentou como um método mais expedito para a quantificação dos metais presentes nas amostras, tendo-se registado concentrações, para a classe granulométrica analisada (- 1,70 + 0,85 mm), de 1079 mg/kg para o ouro, 2981 mg/kg para o zinco, 61,56 mg/kg para a prata, 1,03% m/m para o níquel e 19,5% m/m para o cobre, com menor gasto de tempo e reagentes, em comparação com o método 3050B, da USEPA, ainda que, para alguns dos metais analisados, este último tenha permitido obter concentrações superiores, relativamente ao primeiro, nomeadamente para o cobre (+ 20,75%) e para a prata (+772,64%).

Foi também realizado um processo inicial de calcinação, que permitiu a remoção dos compostos orgânicos presentes nas amostras, de forma a expor os metais à digestão ácida. Os dados relativos a este processo permitiram concluir que os diferentes lotes estudados possuem diferentes frações de compostos orgânicos, tal como alguns estudos anteriores demonstravam.

A quantificação do ouro e cobre presente nos diferentes lotes de PCI permitiu verificar que, no caso do ouro, as concentrações mais elevadas foram obtidas nas granulometrias - 1,70 + 0,850 mm e - 0,850 mm, obtendo-se concentrações máximas de 1409 mg/kg, 159 mg/kg, 1022 mg/kg e 3488 mg/kg, para os lotes PCB1, PCB2, PCB3 e PCB4, respetivamente, no calibre mais pequeno. No caso do ouro, também é possível concluir que a triagem das placas de memória RAM e chips (que constituem os lotes PCB3 e PCB4, respetivamente), presentes nas *motherboards* (que constituem o lote PCB2), de forma a efetuar uma recuperação seletiva do ouro presente nestes componentes poderá ser vantajosa. As concentrações totais deste metal em cada lote foram de 1066 mg/kg, 206 mg/kg, 694 mg/kg e 2105 mg/kg, nos lotes PCB1, PCB2, PCB3 e PCB4, respetivamente. Relativamente ao cobre, não se verificou uma variação significativa da concentração deste metal entre as diferentes classes granulométricas estudadas. As concentrações mais elevadas deste metal verificaram-se no lote PCB1, variando entre 21,9 e 27,2 %m/m. Foram também calculadas as concentrações totais deste metal nos 4 lotes, que variaram entre 13% m/m e 25% m/m.

A utilização de sulfato ferroso e nitrito de sódio permitiu obter rendimentos de recuperação de ouro bastante satisfatórios nas amostras analisadas, que atingiram valores máximos de 95%, na classe – 0,85 mm, e 92,4%, na classe – 1,70 + 0,85 mm, respetivamente.

A utilização de um processo de extração por solventes, recorrendo a ACORGA, permitiu a remoção seletiva do cobre presente na solução de digestão, para uma posterior etapa de eletrodeposição. Os processos de extração e reextração apresentaram rendimentos globais médios de 95,9% e 88,5%, respetivamente. Uma vez isolado na fase aquosa, o processo de eletrodeposição utilizado permitiu depositar no elétrodo um valor máximo médio de 99,88% da massa de cobre presente em solução, ao fim de 1 hora. Contudo, verificou-se que ao fim de apenas 30 minutos os valores de rendimentos eram superiores a 99%. Análises subsequentes mostraram, contudo, que a massa depositada no elétrodo foi superior à teoricamente prevista, possivelmente devido à co-deposição de outros metais presentes na fase aquosa, extraídos pela ACORGA, juntamente com o cobre, degradação do ânodo de chumbo utilizado ou dos suportes que sustentavam os elétrodos. A combinação dos processos de extração por solventes e de eletrodeposição permitiu um rendimento de 99,75%.

Este estudo possibilitou a aquisição de conhecimentos relativos ao processamento físico destes resíduos, bem como a aplicação de processos hidrometalúrgicos na recuperação de metais em PCI, demonstrando que os processos utilizados permitem a recuperação, à escala laboratorial, dos metais em análise, sendo, no entanto, necessários estudos posteriores, de forma a avaliar a aplicabilidade, tendo em conta diversos fatores, e a viabilidade económica da aplicação dos referidos processos a uma escala industrial.

7. CONSIDERAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O atual estado de desenvolvimento da hidrometalurgia e a diversidade de tecnologias existentes para a recuperação de metais limitaram o estudo aprofundado das diversas técnicas de processamento de placas de circuito impresso face ao tempo afeto à presente dissertação.

Os resultados obtidos neste estudo basearam-se na utilização de um processo de digestão recorrendo a água-régia, seguida da recuperação do ouro por precipitação e do cobre através de um processo de extração por solventes, seguido de eletrodeposição. Sendo a hidrometalurgia uma área tão desenvolvida, não serão de descartar ensaios futuros com diferentes métodos de digestão, recorrendo a cianeto, tioureia, e uma lixiviação faseada, recorrendo a ácido nítrico, de forma a remover os metais de base, e posterior digestão em água-régia, de forma a solubilizar os metais preciosos presentes nas PCI, como é o caso do ouro. Para a etapa de recuperação, com o objetivo de a otimizar, seria relevante efetuar ensaios de forma a apurar a influência da temperatura e do pH no rendimento de extração, assim como estudar o rendimento destes reagentes em combinação com outros dos agentes de digestão referidos. Existem também outros reagentes que permitem a recuperação do ouro através de precipitação, como o dióxido de enxofre e o ácido oxálico, este último para soluções menos carregadas com metais indesejados. Relativamente à recuperação do cobre, um processo indubitavelmente mais explorado e estudado do que a recuperação do ouro, a bibliografia atualmente existente já tem praticamente cobertas todas as alternativas existentes, e as aplicações industriais atualmente existentes estão já bastante otimizadas, não dando margem para o aparecimento de novos processos.

Havendo o interesse de abordar a recuperação de outros metais, seria conveniente o estudo de metais do grupo da platina, prata e estanho, uma vez que possuem também elevado valor de mercado e podem ser encontrados, em diferentes quantidades, que não são desprezáveis, nas placas de circuito impresso.

REFERÊNCIAS

- Abbruzzese, C., Massidda, R., Vegli, F., & Ubaldini, S. (1995). Thiosulphate leaching for gold hydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, 39, 265–276.
- Alguacil, F. J., Caravaca, C., Mochón, J., & Sastre, A. (1997). Solvent extraction of $\text{Au}(\text{CN})_2^{-1}$ with mixtures of the amine Primene JMT and the phosphine oxide Cyanex 923. *Hydrometallurgy*, 44(3), 359–369.
- Ammen, C. W. (1984). *Recovery and Refining of Precious Metals* (2nd ed., p. 441). Boston, MA: Springer US.
- Breuer, P. L., & Jeffrey, M. I. (2000). Thiosulfate leaching kinetics of gold in the presence of copper and ammonia. *Minerals Engineering*, 13(10), 1071–1081.
- Chmielewski, A. G., Urbtiski, T. S., & Migdal, W. (1997). Separation technologies for metals recovery from industrial wastes. *Hydrometallurgy*, 45, 333–344.
- Comission, E. (2001). *Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) - Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries* (p. 399).
- Cui, J., & Forssberg, E. (2003). Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 99(3), 243–263.
- Cui, J., & Zhang, L. (2008). Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 158(2-3), 228–256.
- Dalrymple, I., Wright, N., Kellner, R., Bains, N., Geraghty, K., Goosey, M., & Lightfoot, L. (2007). An integrated approach to electronic waste (WEEE) recycling. *Circuit World*, 33(2), 52–58.
- Deep, A., Kumar, P., & Carvalho, J. M. R. (2010). Recovery of copper from zinc leaching liquor using ACORGA M5640. *Separation and Purification Technology*, 76(1), 21–25.
- Dorin, R., & Woods, R. (1991). Determination of leaching rates of precious metals by electrochemical techniques. *Journal of Applied Electrochemistry*, 21, 419–424.
- Ehrlich, H. L. (1997). Microbes and metals. *Environmental Microbiology*, 2(2), 239–40.
- Faramarzi, M. A., Stagars, M., Pensini, E., Krebs, W., & Brandl, H. (2004). Metal solubilization from metal-containing solid materials by cyanogenic *Chromobacterium violaceum*. *Journal of Biotechnology*, 113(1-3), 321–326.
- Feldmann, K., Trautner, S., & Meedt, O. (1999). Innovative disassembly strategies based on flexible partial destructive tools. *Annual Reviews in Control*, 23, 159–164.
- Feng, D., & Van Deventer, J. S. (2002). Leaching behaviour of sulphides in ammoniacal thiosulphate systems. *Hydrometallurgy*, 63(2), 189–200.
- Fiúza, A. (2012a). Acabamento - Precipitação, cementação, eletrólise. In *Hidromineralurgia* (pp. 283–340). Porto.
- Fiúza, A. (2012b). Processos de concentração e purificação. In *Hidromineralurgia* (pp. 187–281). Porto.
- Fleming, C. A. (1992). Hydrometallurgy of precious metals recovery. *Hydrometallurgy*, 30(1-3), 127–162.

- Gaidajis, G., Angelakoglou, K., & Aktsoglou, D. (2010). E-waste : Environmental Problems and Current Management. *Journal of Engineering Science and Technology Review*, 3(1), 193–199.
- Gos, S., & Rubo, A. (2000). *The relevance of alternative lixivants with regard to technical aspects, work safety and environmental safety* (p. 13). Hanau, Germany.
- Habashi, F. (2005). A short history of hydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, 79(1-2), 15–22.
- Hagelüken, C. (2005). *Recycling of electronic scrap at Umicore's integrated metals smelter and refinery* (pp. 1–16). Hoboken, Belgium.
- Hall, W. J., & Williams, P. T. (2007). Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards. *Resources, Conservation and Recycling*, 51(3), 691–709.
- He, W., Li, G., Ma, X., Wang, H., Huang, J., Xu, M., & Huang, C. (2006). WEEE recovery strategies and the WEEE treatment status in China. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 502–512.
- Hilson, G., & Monhemius, A. J. (2006). Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future? *Journal of Cleaner Production*, 14(12-13), 1158–1167.
- Hoke, C. M. (1940). *Refining Precious Metals Waste* (1st edi., p. 369). New York: Metallurgical Publishing Co.
- Ilyas, S., Anwar, M. a., Niazi, S. B., & Afzal Ghauri, M. (2007). Bioleaching of metals from electronic scrap by moderately thermophilic acidophilic bacteria. *Hydrometallurgy*, 88(1-4), 180–188.
- Juarez, C. M., & Dutra, A. J. B. (2000). Gold eletrowinning from thiourea solutions. *Minerals Engineering*, 13(10), 1083–1096.
- Kantar, Ç. Ö. E. K. (1999). Alternates to gold recovery by cyanide leaching. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2, 119–127.
- Le, H., Jeong, J., Lee, J.-C., Pandey, B. D., Yoo, J.-M., & Huyenh, T. H. (2011). Hydrometallurgical Process for Copper Recovery from Waste Printed Circuit Boards (PCBs). *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 32(2), 90–104.
- Lee, H. ., Kim, S. ., & Oh, J. K. (1997). Cementation behavior of gold and silver onto Zn, Al and Fe powders from acid thiourea solutions. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 36(3), 4–9.
- Livingstone, S. (1931). Patente nº 35831 - Improvement in Dental Gold Fillings. United Kingdom.
- Matthias, F. T. (1929). The Harris Process of Lead Refining. *Wisconsin Engineer*. Acedido a 20 de maio de 2014, <http://digicoll.library.wisc.edu/cgi-bin/UW/UW-idx?type=div&did=UW.WIEv33no7.TJones&size=M>
- McQuiston, F. W., & Chapman, T. G. (1951). Patente nº 2545239 - Recovery of gold or silver. United States of America.
- Mineral Engineers, D. (2011). The Merrill-Crowe Gold recovery Process. Acedido a 20 de maio de 2014, <http://www.denvermineral.com/?s=merrill-crowe+process&searchsubmit=>
- Moraes, V. T. D. E. (2011). *Recuperação de metais a partir do processamento mecânico e hidrometalúrgico de placas de circuito impresso de celulares obsoletos*. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- Nassaralla, C. L. (2001). Pyrometallurgical Extraction. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*.

- Oishi, T., Koyama, K., Alam, S., Tanaka, M., & Lee, J.-C. (2007). Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions. *Hydrometallurgy*, 89(1-2), 82–88.
- Oliveira, P. (2012). *Valorização de Placas de Circuito Impresso por Hidrometalurgia*. Tese de Doutorado. Instituto Superior Técnico.
- Ongondo, F., Williams, I., & Cherrett, T. (2011). How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes. *Waste Management (New York, N.Y.)*, 31(4), 714–730.
- Park, Y. J., & Fray, D. J. (2009). Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), 1152–1158.
- Petter, P. M. H., Veit, H. M., & Bernardes, a M. (2014). Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones. *Waste Management (New York, N.Y.)*, 34(2), 475–482.
- Potgieter, J. H., Potgieter, S. S., Mbaya, R. K. K., & Teodorovic, A. (2004). Small-scale recovery of noble metals from jewellery wastes. *The Journal of South African Institute of Mining and Metallurgy*, (May), 563–572.
- Qing-ming, L., Run-lan, Y., & Guan-zhou, Q. (2007). Optimization of separation processing of copper and iron of dump bioleaching solution by Lix 984N in Dexing Copper Mine. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18(5), 1258–1261.
- Quinet, P., Proost, J., & Van Lierde, A. (2005). Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical proce ... *Minerals&Metallurgical Processing*, 22(1), 17–22.
- Robinson, B. H. (2009). E-waste: an assessment of global production and environmental impacts. *The Science of the Total Environment*, 408(2), 183–191.
- Rohwerder, T., Gehrke, T., Kinzler, K., & Sand, W. (2003). Bioleaching review part A: progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 63(3), 239–248.
- Rojas, C. (2003). *Evaluación de dos métodos de recuperación y refinación de los metales preciosos a nivel laboratorio a partir de los desperdicios con alto contenido de oro*. Pós-Graduação. Universidad de San Carlos de Guatemala.
- Rojas, C. (2009). *Reciclagem de Sucata de Jóias para a Recuperação Hidrometalúrgica de Ouro e Prata*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais.
- Sheng, P. P., & Etsell, T. H. (2007). Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia. *Waste Management & Research*, 25(4), 380–383.
- Syed, S. (2012). Recovery of gold from secondary sources—A review. *Hydrometallurgy*, 115-116, 30–51.
- Tuncuk, A., Stazi, V., Akcil, A., Yazici, E. Y., & Deveci, H. (2012). Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. *Minerals Engineering*, 25(1), 28–37.
- Ubal dini, S., Fornari, P., Massidda, R., & Abbruzzese, C. (1998). An innovative thiourea gold leaching process. *Hydrometallurgy*, 48(1), 113–124.
- Veit, H. M. (2005). *Reciclagem de cobre de sucatas de placas de circuito impresso*. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

- Veit, H. M., Bernardes, A. M., Ferreira, J. Z., Tenório, J. A. S., & de Fraga Malfatti, C. (2006). Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy. *Journal of Hazardous Materials*, 137(3), 1704–1709.
- Ventura, E. (2014). *Estudo de Processos Físicos para Recuperação de Metais de Placas de Circuito Impresso*. Dissertação de Mestrado. Universidade do Porto.
- Von Gleich, A., & Ayres, R. (2006). *Sustainable Metals Management* (p. 607). Dordrecht, Netherlands: Springer.
- Xiang, Y., Wu, P., Zhu, N., Zhang, T., Liu, W., Wu, J., & Li, P. (2010). Bioleaching of copper from waste printed circuit boards by bacterial consortium enriched from acid mine drainage. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1-3), 812–818.
- Yamane, L. H. (2012). *Recuperação de metais de placas de circuito impresso de computadores obsoletos através de proceso biohidrometalúrgico*. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- Yamane, L. H., de Moraes, V. T., Espinosa, D. C. R., & Tenório, J. A. S. (2011). Recycling of WEEE: characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. *Waste Management*, 31(12), 2553–2558.
- Yu, L., & Xian, J. (2011). *Research on “ Three Wastes ” Pollution in E-waste and Countermeasures* (p. 6). Beijing, China.
- Zhang, H., & Dreisinger, D. B. (2004). The recovery of gold from ammoniacal thiosulfate solutions containing copper using ion exchange resin columns. *Hydrometallurgy*, 72(3-4), 225–234.
- Zhang, H., Ritchie, I. M., & La Brooy, S. R. (2004). The adsorption of gold thiourea complex onto activated carbon. *Hydrometallurgy*, 72(3-4), 291–301.
- Zhang, Y., Liu, S., Xie, H., Zeng, X., & Li, J. (2012). Current Status on Leaching Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards. *Procedia Environmental Sciences*, 16, 560–568.

ANEXOS

ANEXO I – RESULTADOS DA ETAPA DE COMINUIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA.

Tabela I.1 - Contabilização de perdas de massa na etapa de cominuição.

Lote	m inicial (g)	m após 1ª trituração (g)	m após 2ª trituração (g)	m após crivagem (g)	Perdas (g)
PCB1	641,60	633,80	612,80	606,96	34,64
PCB2	2313,77	2228,20	2162,50	2157,22	156,55
PCB3	350,30	348,20	n.d.	335,86	14,44
PCB4	n.d.	198,89	183,72	183,36	15,53

n.d. – não determinado

Tabela I.2 - Distribuição de massa nas diferentes classes granulométricas.

Lote	Classes granulométricas		
	m (g)		
	- 2,00 + 1,70 mm	- 1,70 + 0,85 mm	- 0,85 mm
PCB1	210,70	211,11	185,15
PCB2	738,26	910,23	508,73
PCB3	41,20	161,60	133,06
PCB4	16,48	104,08	62,80

ANEXO II – RESULTADOS DA ETAPA DE ESCOLHA DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO.

Tabela II.1 - Perda de massa no processo de calcinação, na etapa preliminar.

Amostra	C1	C2	C3	C4
m cadinho (g)	20,1	26,8	19,2	20,4
m amostra (g)	1,00	1,00	1,00	1,00
m total (g)	21,1	27,8	20,2	21,4
m total após calcinação (g)	20,9	27,6	20,0	21,2
m amostra após calcinação (g)	0,80	0,80	0,80	0,80
Perda de massa (g)	0,20	0,20	0,20	0,20
Perda de massa (%)	20,0	20,0	20,0	20,0

Tabela II.2 - Massa de amostra utilizada no método de digestão ISO 11466, na etapa preliminar.

Amostra	V1	V2	V3	Branco
m vidro (g)	14,4108	14,5305	14,7901	13,7598
m amostra (g)	1,0001	1,0004	0,9950	0,0000
m total (g)	15,4109	15,5309	15,7851	13,7598
Adição de água-régia	15h41	15h47	16h02	16h03
Fim da reação	18h41	18h47	19h02	19h03

Tabela II.3 - Resultados da análise ao ouro por EAA.

Amostras	Abs	[Au] (mg/L)	[Au] _{corr} (mg/L)	[Au] (mg/g)	[Au] (%)	[Au] média (%)
V1	0,110	5,10	12,6	1,05	0,105	0,108
V2	0,110	5,10	12,6	1,05	0,105	
V3	0,118	5,47	13,6	1,13	0,113	
Branco	0,003	0,120	0,00	0,00	0,000	

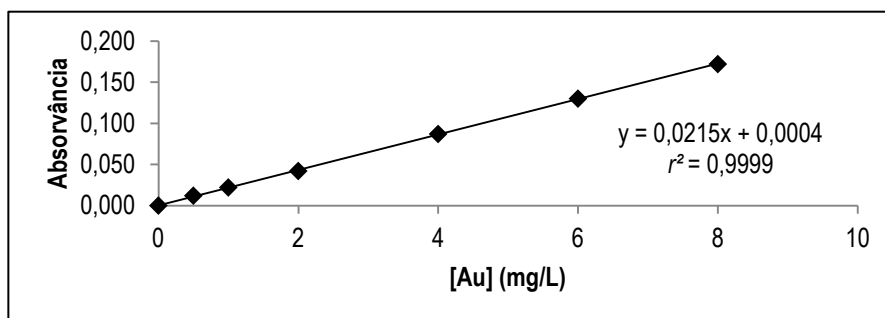


Figura II.1 - Reta de calibração para o ouro.

Tabela II.4 - Resultados da análise ao cobre por EAA.

Amostras	Abs	[Cu] (mg/L)	[Cu] _{corr} (mg/L)	[Cu] (mg/g)	[Cu] (%)	[Cu] média (%)
V1	0,161	2,12	$2,11 \times 10^3$	$1,76 \times 10^2$	17,6	19,5
V2	0,198	2,61	$2,60 \times 10^3$	$2,17 \times 10^2$	21,7	
V3	0,175	2,30	$2,30 \times 10^3$	$1,92 \times 10^2$	19,2	
Branco	0,397	5,25	0,00	0,00	0,00	

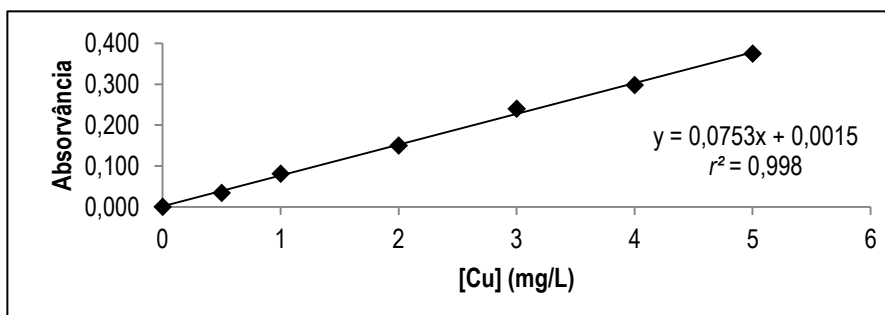


Figura II.2 - Reta de calibração para o cobre.

Tabela II.5 - Resultados da análise ao níquel por EAA.

Amostras	Abs	[Ni] (mg/L)	[Ni] _{corr} (mg/L)	[Ni] (mg/g)	[Ni] (%)	[Ni] média (%)
V1	0,131	2,19	$1,09 \times 10^2$	9,08	0,91	1,03
V2	0,166	2,76	$1,38 \times 10^2$	11,5	1,15	
V3	0,148	2,47	$1,23 \times 10^2$	10,3	1,03	
Branco	0,020	0,35	0,00	0,00	0,00	

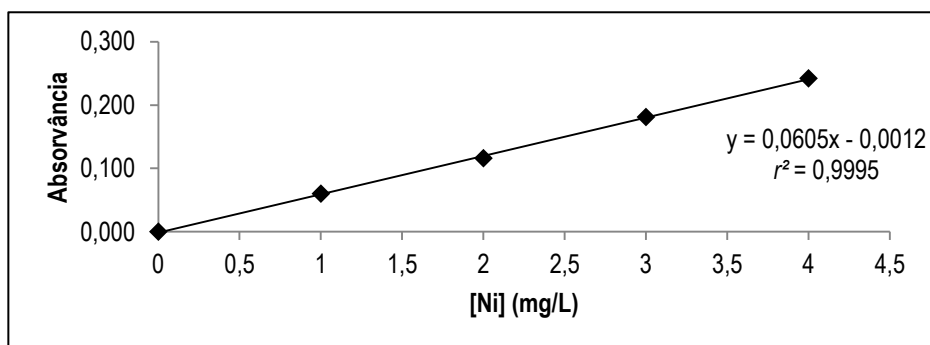


Figura II.3 - Reta de calibração para o níquel.

Tabela II.6 - Resultados da análise ao zinco por EAA.

Amostras	Abs	[Zn] (mg/L)	[Zn] _{corr} (mg/L)	[Zn] (mg/g)	[Zn] (%)	[Zn] média (%)
V1	0,248	0,7881	39,22	3,268	0,3268	0,2981
V2	0,187	0,5911	29,37	2,447	0,2447	
V3	0,244	0,7752	38,58	3,228	0,3228	
Branco	0,060	0,1809	0,000	0,000	0,0000	

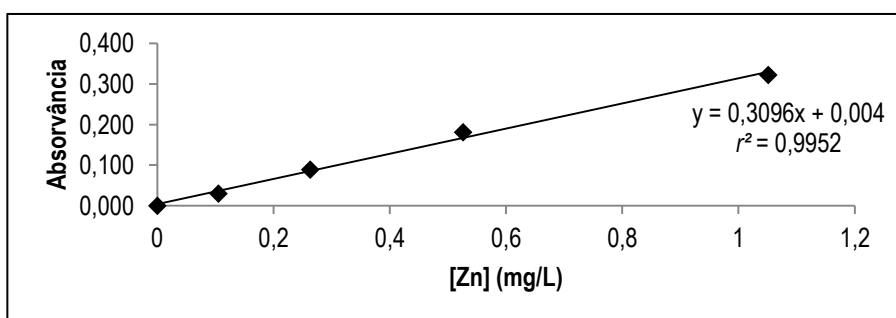


Figura II.4 - Reta de calibração para o zinco.

Tabela II.7 - Resultados da análise à prata por EAA.

Amostras	Abs	[Ag] (mg/L)	[Ag] _{corr} (mg/L)	[Ag] (mg/g)	[Ag] (%)	[Ag] média (%)
V1	0,057	0,770	0,688	$5,73 \times 10^{-2}$	$5,73 \times 10^{-3}$	$6,16 \times 10^{-3}$
V2	0,045	0,590	0,508	$4,23 \times 10^{-2}$	$4,23 \times 10^{-3}$	
V3	0,079	1,10	1,02	$8,51 \times 10^{-2}$	$8,51 \times 10^{-3}$	
Branco	0,011	0,082	0,000	0,00	0,00	

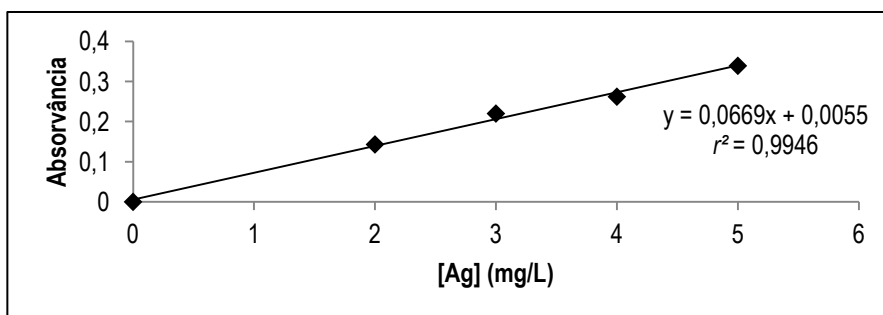


Figura II.5 - Reta de calibração para a prata.

Tabela II.7 - Massa de amostra utilizada no método de digestão USEPA 3050B.

Amostra	V1	V2	V3	Branco
m vidro (g)	4,2100	4,4793	4,1832	4,2582
m amostra (g)	1,0005	1,0001	1,0000	0,0000
m total (g)	5,2105	5,4794	5,1832	4,2582

Tabela II.8 - Resultados da análise ao ouro por EAA.

Amostras	Abs	[Au] (mg/L)	[Au] _{corr} (mg/L)	[Au] (mg/g)	[Au] (%)	[Au] média (%)
V1	0,092	4,26	$1,04 \times 10^1$	1,04	0,104	0,103
V2	0,084	3,89	9,46	0,946	0,0946	
V3	0,097	4,49	$1,10 \times 10^1$	1,10	0,110	
Branco	0,006	0,26	0,00	0,00	0,000	

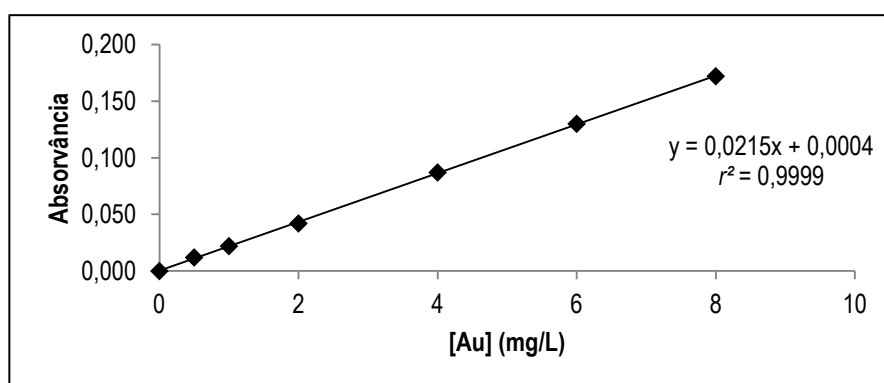


Figura II.6 - Reta de calibração para o ouro.

Tabela II.9 - Resultados para a análise ao cobre por EAA.

Amostras	Abs	[Cu] (mg/L)	[Cu] _{corr} (mg/L)	[Cu] (mg/g)	[Cu] (%)	[Cu] média (%)
V1	0,170	2,24	$2,24 \times 10^3$	$2,24 \times 10^2$	22,4	23,6
V2	0,184	2,42	$2,42 \times 10^3$	$2,42 \times 10^2$	24,2	
V3	0,183	2,41	$2,41 \times 10^3$	$2,41 \times 10^2$	24,1	
Branco	0,045	0,58	0,00	0,00	0,00	

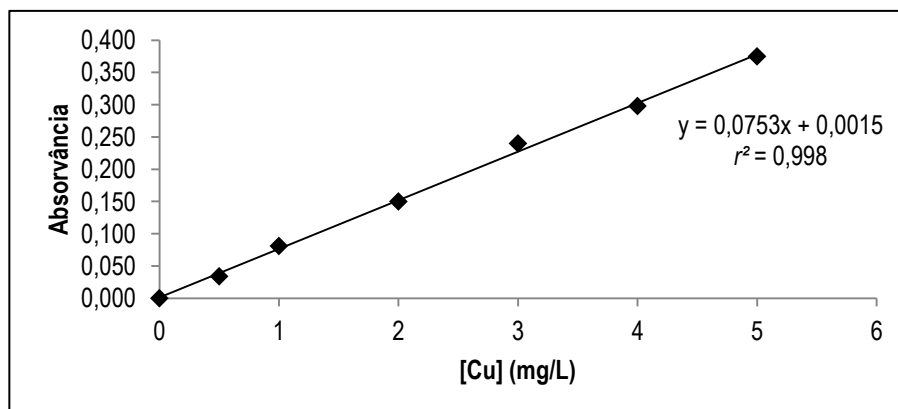


Figura II.7 - Reta de calibração para o cobre.

Tabela II.10 - Resultados da análise ao níquel por EAA.

Amostras	Abs	[Ni] (mg/L)	[Ni] _{corr} (mg/L)	[Ni] (mg/g)	[Ni] (%)	[Ni] média (%)
V1	0,145	2,42	$1,21 \times 10^2$	12,1	1,21	1,18
V2	0,126	2,10	$1,05 \times 10^2$	10,5	1,05	
V3	0,153	2,55	$1,27 \times 10^2$	12,7	1,27	
Branco	0,002	0,05	0,00	0,00	0,00	

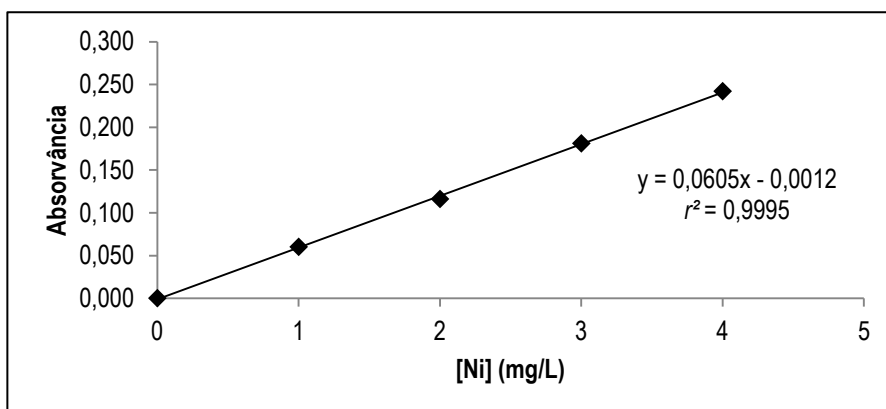


Figura II.8 - Reta de calibração para o níquel.

Tabela II.11 - Resultados da análise ao zinco por EAA.

Amostras	Abs	[Zn] (mg/L)	[Zn] _{corr} (mg/L)	[Zn] (mg/g)	[Zn] (%)	[Zn] média (%)
V1	0,163	0,5136	25,58	2,557	0,2557	0,2902
V2	0,194	0,6137	30,58	3,058	0,3058	
V3	0,196	0,6202	30,91	3,091	0,3091	
Branco	0,035	0,1001	0,00	0,000	0,0000	

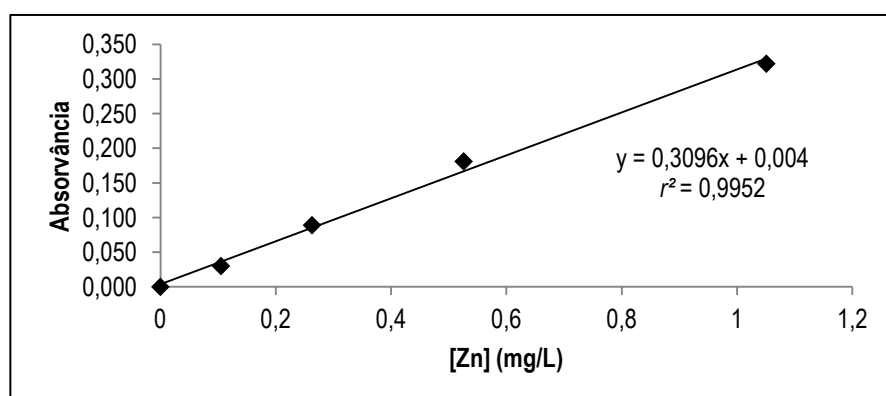


Figura II.9 - Reta de calibração para o zinco.

Tabela II.12 - Resultados da análise à prata por EAA.

Amostras	Abs	[Ag] (mg/L)	[Ag] _{corr} (mg/L)	[Ag] (mg/g)	[Ag] (%)	[Ag] média (%)
V1	0,141	1,99	4,32	0,432	0,0432	0,0537
V2	0,183	2,60	5,84	0,584	0,0584	
V3	0,186	2,65	5,95	0,595	0,0595	
Branco	0,049	0,66	0,000	0,000	0,0000	

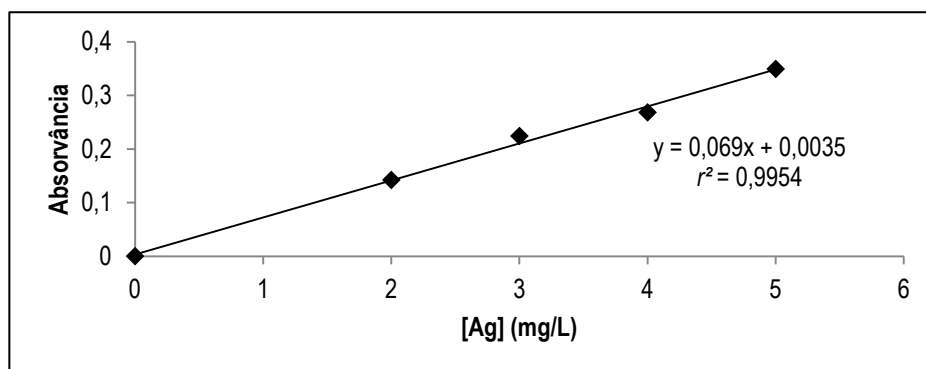


Figura II.10 - Reta de calibração para a prata.

ANEXO III – RESULTADOS DA ETAPA DE QUANTIFICAÇÃO DE METAIS.

Tabela III.1 - Resultados do processo de calcinação.

Lote	Classe granulométrica	m cadinho (g)	m amostra (g)	m total (g)	m total após calcinação (g)	m amostra após calcinação (g)	Perda de massa (g)	Perda de massa (%)
PCB 1	-2,00 + 1,70 mm	19,4465	1,2500	20,6965	20,4664	1,0199	0,2301	18,41%
		27,4189	1,2500	28,6689	28,4442	1,0253	0,2247	17,98%
	-1,70 + 0,85 mm	20,3251	1,2500	21,5751	21,3605	1,0354	0,2146	17,17%
		27,2791	1,2500	28,5291	28,3388	1,0597	0,1903	15,22%
PCB 2	-0,85 mm	16,4470	1,2505	17,6975	17,5174	1,0704	0,1801	14,40%
		17,2879	1,2500	18,5379	18,3432	1,0553	0,1947	15,58%
	-2,00 + 1,70 mm	28,5822	1,2505	29,8327	29,3298	0,7476	0,5029	40,22%
		28,1427	1,2502	29,3929	28,8708	0,7281	0,5221	41,76%
PCB 3	-1,70 + 0,85 mm	19,9692	1,2505	21,2197	20,8972	0,9280	0,3225	25,79%
		18,7429	1,2506	19,9935	19,6611	0,9182	0,3324	26,58%
	-0,85 mm	25,4668	1,2504	26,7172	26,3262	0,8594	0,3910	31,27%
		27,4419	1,2505	28,6924	28,3147	0,8728	0,3777	30,20%
PCB 4	-2,00 + 1,70 mm	19,1332	1,2504	20,3836	20,0471	0,9139	0,3365	26,91%
		17,2857	1,2503	18,5360	18,1931	0,9074	0,0000	27,43%
	-1,70 + 0,85 mm	27,2773	1,2504	28,5277	28,2846	1,0073	0,2431	19,44%
		20,3102	1,2506	21,5608	21,2999	0,9897	0,2609	20,86%
PCB 5	-0,85 mm	18,6389	1,2501	19,8890	19,6736	1,0347	0,2154	17,23%
		16,4445	1,2506	17,6951	17,4869	1,0424	0,2082	16,65%
	-2,00 + 1,70 mm	28,1415	1,2508	29,3923	29,2992	1,1577	0,0931	7,44%
		28,6141	1,2506	29,8647	29,7001	1,0860	0,1646	13,16%
PCB 6	-1,70 + 0,85 mm	20,3391	1,2513	21,5904	21,5268	1,1877	0,0636	5,08%
		26,7698	1,2502	28,0200	27,9520	1,1822	0,0680	5,44%
	-0,85 mm	26,4530	1,2508	27,7038	27,6158	1,1628	0,0880	7,04%
		19,4889	1,2505	20,7394	20,6400	1,1511	0,0994	7,95%

Tabela III.2 - Taxas de aquecimento para o processo de calcinação.

Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)		
	1ª Calcinação	2ª Calcinação	3ª Calcinação
100	15,38	13,48	16,62
200	22,14	23,53	28,99
300	17,34	17,91	18,46
400	14,42	15,50	13,82
500	13,13	14,08	11,74
600	9,62	9,68	9,22
700	7,44	7,05	7,29
800	5,82	5,34	5,18

Tabela III.3 - Resultados para a análise ao ouro por EAA.

Lote	Classe granulométrica	Abs	[Au] (mg/L)	[Au] _{corr} (mg/L)	[Au] (mg/g)	[Au] (%)	[Au] média (%)
PCB 1	- 2,00 + 1,70 mm	0,162	7,99	7,98	$6,39 \times 10^{-1}$	$6,39 \times 10^{-2}$	$1,08 \times 10^{-1}$
		0,170	8,38	8,37	$6,70 \times 10^{-1}$	$6,70 \times 10^{-2}$	
	- 1,70 + 0,85 mm	0,118	5,86	14,66	1,17	$1,17 \times 10^{-1}$	
		0,119	5,91	14,8	1,18	$1,18 \times 10^{-1}$	
	- 0,85 mm	0,140	6,93	17,3	1,39	$1,39 \times 10^{-1}$	
		0,145	7,17	17,9	1,43	$1,43 \times 10^{-1}$	
PCB 2	- 2,00 + 1,70 mm	0,015	0,889	0,883	$7,06 \times 10^{-2}$	$7,06 \times 10^{-3}$	$1,96 \times 10^{-2}$
		0,058	2,97	2,96	$2,37 \times 10^{-1}$	$2,37 \times 10^{-2}$	
	- 1,70 + 0,85 mm	0,070	3,55	3,54	$2,83 \times 10^{-1}$	$2,83 \times 10^{-2}$	
		0,066	3,35	3,35	$2,68 \times 10^{-1}$	$2,68 \times 10^{-2}$	
	- 0,85 mm	0,039	2,05	2,04	$1,63 \times 10^{-1}$	$1,63 \times 10^{-2}$	
		0,037	1,95	1,95	$1,56 \times 10^{-1}$	$1,56 \times 10^{-2}$	
PCB 3	- 2,00 + 1,70 mm	0,036	1,90	1,90	$1,52 \times 10^{-1}$	$1,52 \times 10^{-2}$	$5,77 \times 10^{-2}$
		0,033	1,76	1,75	$1,40 \times 10^{-1}$	$1,40 \times 10^{-2}$	
	- 1,70 + 0,85 mm	0,127	6,30	6,29	$5,03 \times 10^{-1}$	$5,03 \times 10^{-2}$	
		0,158	7,80	7,79	$6,23 \times 10^{-1}$	$6,23 \times 10^{-2}$	
	- 0,85 mm	0,108	5,38	13,5	1,08	$1,08 \times 10^{-1}$	
		0,097	4,85	12,1	$9,69 \times 10^{-1}$	$9,69 \times 10^{-2}$	
PCB 4	- 2,00 + 1,70 mm	0,115	5,72	5,71	$4,57 \times 10^{-1}$	$4,57 \times 10^{-2}$	$1,82 \times 10^{-1}$
		0,110	5,48	5,47	$4,38 \times 10^{-1}$	$4,38 \times 10^{-2}$	
	- 1,70 + 0,85 mm	0,077	3,88	19,4	1,55	$1,55 \times 10^{-1}$	
		0,075	3,79	18,9	1,51	$1,51 \times 10^{-1}$	
	- 0,85 mm	0,155	7,65	38,3	3,06	$3,06 \times 10^{-1}$	
		0,098	4,90	49,0	3,92	$3,92 \times 10^{-1}$	

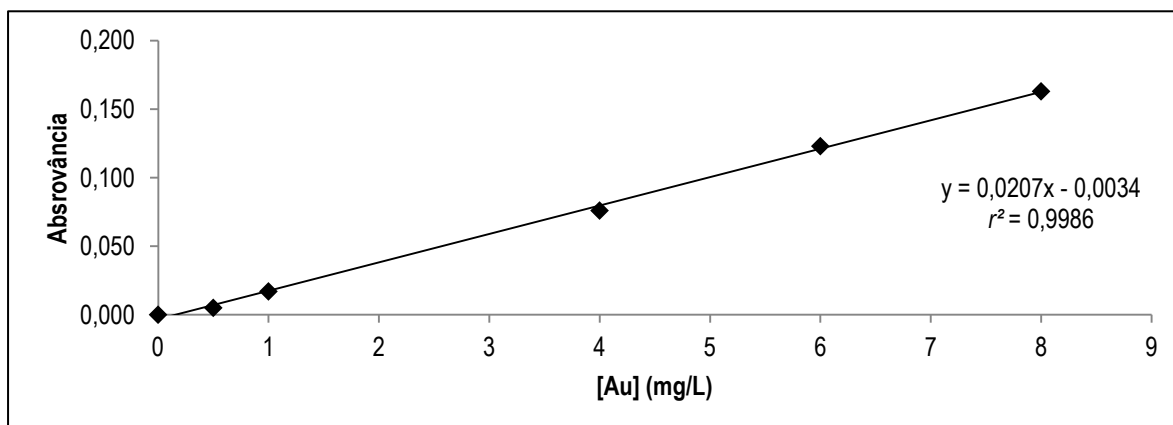


Figura III.1 - Reta de calibração para o ouro.

Tabela III.4 - Resultados para a análise ao cobre por EAA.

Lote	Classe granulométrica	Abs	[Cu] (mg/L)	[Cu] _{corr} (mg/L)	[Cu] (mg/g)	[Cu] (%)	[Cu] média (%)
PCB 1	-2,00 + 1,70 mm	0,204	3,17	$3,17 \times 10^3$	$2,54 \times 10^2$	$2,54 \times 10^1$	$2,53 \times 10^1$
		0,224	3,49	$3,49 \times 10^3$	$2,79 \times 10^2$	$2,79 \times 10^1$	
	-1,70 + 0,85 mm	0,223	3,48	$3,48 \times 10^3$	$2,78 \times 10^2$	$2,78 \times 10^1$	
		0,214	3,33	$3,33 \times 10^3$	$2,67 \times 10^2$	$2,67 \times 10^1$	
	- 0,85 mm	0,172	2,67	$2,67 \times 10^3$	$2,13 \times 10^2$	$2,13 \times 10^1$	
		0,181	2,81	$2,81 \times 10^3$	$2,25 \times 10^2$	$2,25 \times 10^1$	
PCB 2	-2,00 + 1,70 mm	0,089	1,35	$1,35 \times 10^3$	$1,08 \times 10^2$	$1,08 \times 10^1$	$1,45 \times 10^1$
		0,062	0,92	$9,17 \times 10^2$	$7,34 \times 10^1$	7,34	
	-1,70 + 0,85 mm	0,205	3,19	$3,19 \times 10^3$	$2,55 \times 10^2$	$2,55 \times 10^1$	
		0,158	2,44	$2,44 \times 10^3$	$1,95 \times 10^2$	$1,95 \times 10^1$	
	- 0,85 mm	0,098	1,49	$1,49 \times 10^3$	$1,19 \times 10^2$	$1,19 \times 10^1$	
		0,100	1,52	$1,52 \times 10^3$	$1,22 \times 10^2$	$1,22 \times 10^1$	
PCB 3	-2,00 + 1,70 mm	0,133	2,05	$2,05 \times 10^3$	$1,64 \times 10^2$	$1,64 \times 10^1$	$1,53 \times 10^1$
		0,123	1,89	$1,89 \times 10^3$	$1,51 \times 10^2$	$1,51 \times 10^1$	
	-1,70 + 0,85 mm	0,132	2,03	$2,03 \times 10^3$	$1,62 \times 10^2$	$1,62 \times 10^1$	
		0,113	1,73	$1,73 \times 10^3$	$1,38 \times 10^2$	$1,38 \times 10^1$	
	- 0,85 mm	0,123	1,89	$1,89 \times 10^3$	$1,51 \times 10^2$	$1,51 \times 10^1$	
		0,125	1,92	$1,92 \times 10^3$	$1,53 \times 10^2$	$1,53 \times 10^1$	
PCB 4	-2,00 + 1,70 mm	0,143	2,21	$2,21 \times 10^3$	$1,76 \times 10^2$	$1,76 \times 10^1$	$1,34 \times 10^1$
		0,087	1,31	$1,31 \times 10^3$	$1,05 \times 10^2$	$1,05 \times 10^1$	
	-1,70 + 0,85 mm	0,100	1,52	$1,52 \times 10^3$	$1,22 \times 10^2$	$1,22 \times 10^1$	
		0,107	1,63	$1,63 \times 10^3$	$1,31 \times 10^2$	$1,31 \times 10^1$	
	- 0,85 mm	0,112	1,71	$1,71 \times 10^3$	$1,37 \times 10^2$	$1,37 \times 10^1$	
		0,109	1,66	$1,66 \times 10^3$	$1,33 \times 10^2$	$1,33 \times 10^1$	

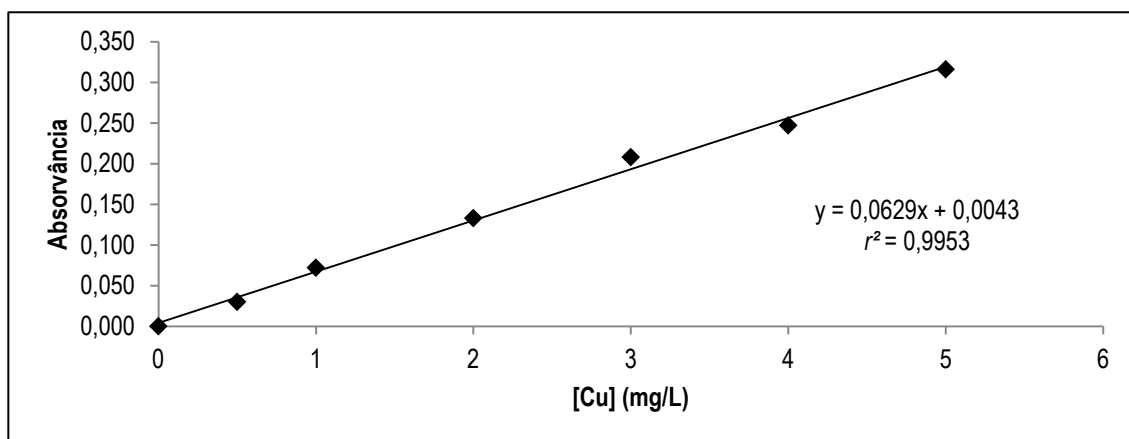


Figura III.2 - Reta de calibração para o cobre.

ANEXO IV – RESULTADOS DA ETAPA DE RECUPERAÇÃO DO OURO.

Tabela IV.1 - Dados relativos à utilização do sulfato ferroso.

Lote	PCB4			
Amostra	PCB_4-3	PCB_4-4	PCB_4-5	PCB_4-6
V amostra (mL)	50	20	20	50
[Au] (mg/L)	19,41	18,93	38,25	48,98
m Au (g)	$9,71 \times 10^{-4}$	$3,79 \times 10^{-4}$	$7,65 \times 10^{-4}$	$2,45 \times 10^{-3}$
m FeSO ₄ / m Au (g/g)	5,838			
m FeSO ₄ (g)	$6,23 \times 10^{-3}$	$2,43 \times 10^{-3}$	$4,91 \times 10^{-3}$	$1,57 \times 10^{-2}$
[FeSO ₄] (g/L)	480			
V FeSO ₄ (mL)	1,3	5,1	10,2	3,3

Tabela IV.2 - Dados relativos à utilização de nitrito de sódio.

Lote	PCB4	
Amostra	PCB_4-4	PCB_4-5
V amostra (mL)	20	20
[Au] (mg/L)	18,93	38,25
m Au (g)	$3,79 \times 10^{-4}$	$7,65 \times 10^{-4}$
m NaNO ₂ / m Au (g/g)	8	
m NaNO ₂ (g)	$3,03 \times 10^{-3}$	$6,12 \times 10^{-3}$
[NaNO ₂] (g/L)	14	
V NaNO ₂ (mL)	2,2	4,4

Tabela IV.3 - Resultados da análise ao ouro por EAA.

Lote	Reagente	Amostra	Abs	[Au] (mg/L)
PCB4	FeSO ₄	PCB_4-3	0,074	7,021
		PCB_4-4	0,068	6,471
		PCB_4-5	0,076	7,204
		PCB_4-6	0,110	10,321
	NaNO ₂	PCB_4-4	0,136	12,704
		PCB_4-5	0,074	7,021

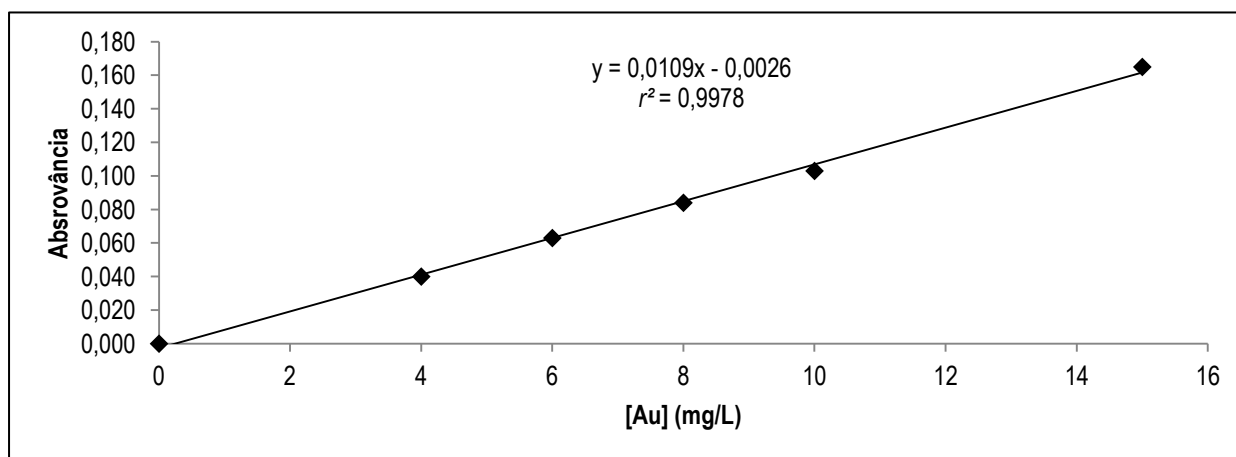


Figura IV.1 - Reta de calibração para o ouro.

ANEXO V – RESULTADOS DA ETAPA DE RECUPERAÇÃO DO COBRE.

Tabela V.1 - Valores da 1ª operação de extração.

Lote	PCB1	
Amostra	PCB_1-3	PCB_1-4
Entrada		
V aquosa (mL)	50	50
[Cu] aquosa (g/L)	3,477	3,333
V orgânica (mL)	20	20
V NaOH (mL)	15	15
[Cu] orgânica (g/L)	0	0
Saída		
V aquosa (mL)	65	65
[Cu] aquosa (g/L)	1,470	1,419
V orgânica (mL)	20	20
[Cu] orgânica (g/L)	3,914	3,721
Rendimento (%)	45%	45%

Tabela V.2 - Resultados da análise ao cobre por EAA.

Lote	Amostra	Abs	[Cu] (mg/L)	[Cu] _{corr} (mg/L)
PCB1	PCB_1-3	0,060	1,470	1470,4
	PCB_1-4	0,058	1,419	1419,0

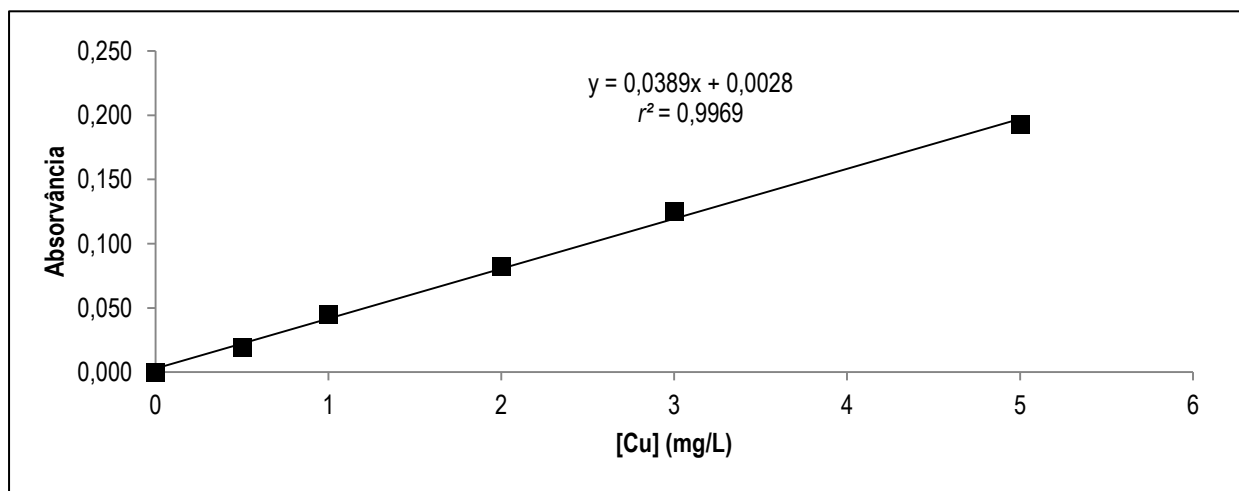


Figura V.1 - Reta de calibração para o cobre.

Tabela V.3 - Valores da 2ª operação de extração.

Lote	PCB1	
Amostra	PCB_1-3	PCB_1-4
Entrada		
V aquosa (mL)	64	64
[Cu] aquosa (g/L)	1,470	1,419
V orgânica (mL)	20	20
V NaOH (mL)	1,7	1,4
[Cu] orgânica (g/L)	0,000	0,000
Saída		
V aquosa (mL)	65,7	65,4
[Cu] aquosa (g/L)	0,1348	0,038
V orgânica (mL)	20	20
[Cu] orgânica (g/L)	4,263	4,416
Rendimento (%)	91%	97%
[Cu] orgânica global (g/L)	4,088	4,068
Rendimento global (%)	94%	98%

Tabela V.4 - Resultados da análise ao cobre por EAA.

Lote	Amostra	Abs	[Cu] (mg/L)	[Cu] _{corr} (mg/L)
PCB1	PCB_1-3	0,060	1,348	134,8
	PCB_1-4	0,035	0,764	38,2

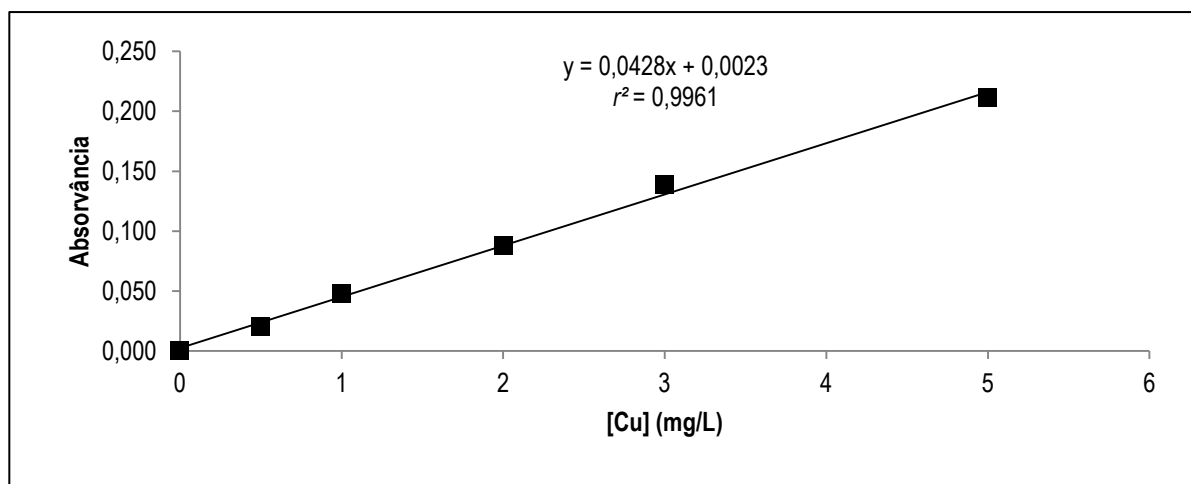


Figura V.2 - Reta de calibração para o cobre.

Tabela V.5 - Valores da 1ª operação de reextração.

Lote	PCB1	
Amostra	PCB_1-3	PCB_1-4
Entrada		
V aquosa (mL)	20	20
[Cu] aquosa (g/L)	$1,08 \times 10^{-4}$	$1,08 \times 10^{-4}$
V orgânica (mL)	40	40
[Cu] orgânica (g/L)	4,088	4,068
Saída		
V aquosa (mL)	20	20
[Cu] aquosa (g/L)	6,649	6,218
V orgânica (mL)	40	40
[Cu] orgânica (g/L)	0,764	0,960
Rendimento (%)	81%	76%

Tabela V.6 - Resultados da análise ao cobre por EAA.

Lote	Amostra	Abs	[Cu] (mg/L)	[Cu] _{corr} (mg/L)
PCB1	PCB_1-3	0,123	2,659	6648,7
	PCB_1-4	0,115	2,487	6217,7

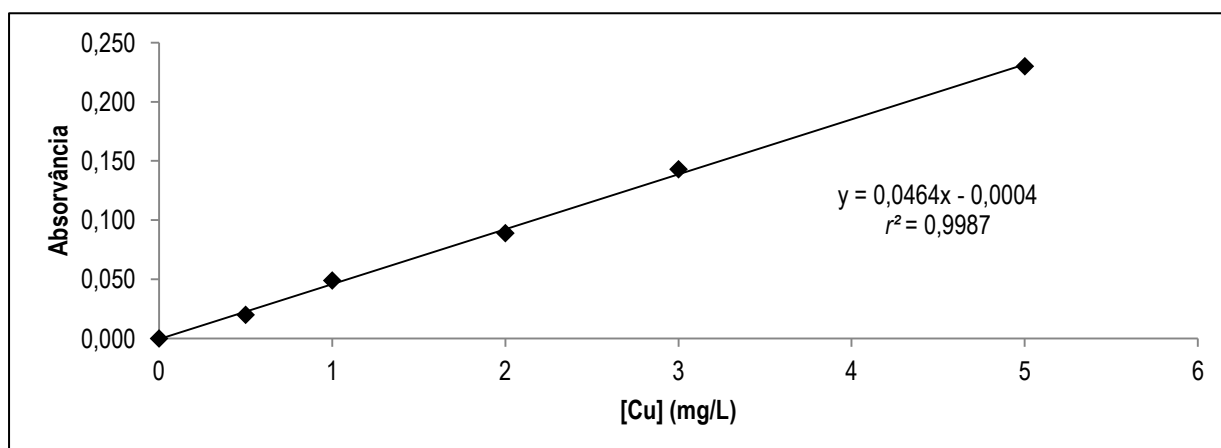


Figura V.3 - Reta de calibração para o cobre.

Tabela V.7 - Valores da 2ª operação de reextração.

Lote	PCB1	
Amostra	PCB_1-3	PCB_1-4
Entrada		
V _{aquosa} (mL)	20	20
[Cu] _{aquosa} (g/L)	$1,08 \times 10^{-4}$	$1,08 \times 10^{-4}$
V _{orgânica} (mL)	40	40
[Cu] _{orgânica} (g/L)	0,764	0,960
Saída		
V _{aquosa} (mL)	20	20
[Cu] _{aquosa} (g/L)	0,740	0,833
V _{orgânica} (mL)	40	40
[Cu] _{orgânica} (g/L)	0,394	0,543
Rendimento (%)	48%	43%
Rendimento global (%)	90%	87%

Tabela V.8 - Resultados da análise ao cobre por EAA.

Lote	Amostra	Abs	[Cu] (mg/L)	[Cu] _{corr} (mg/L)
PCB1	PCB_1-3	0,043	0,740	740,3
	PCB_1-4	0,048	0,833	833,0

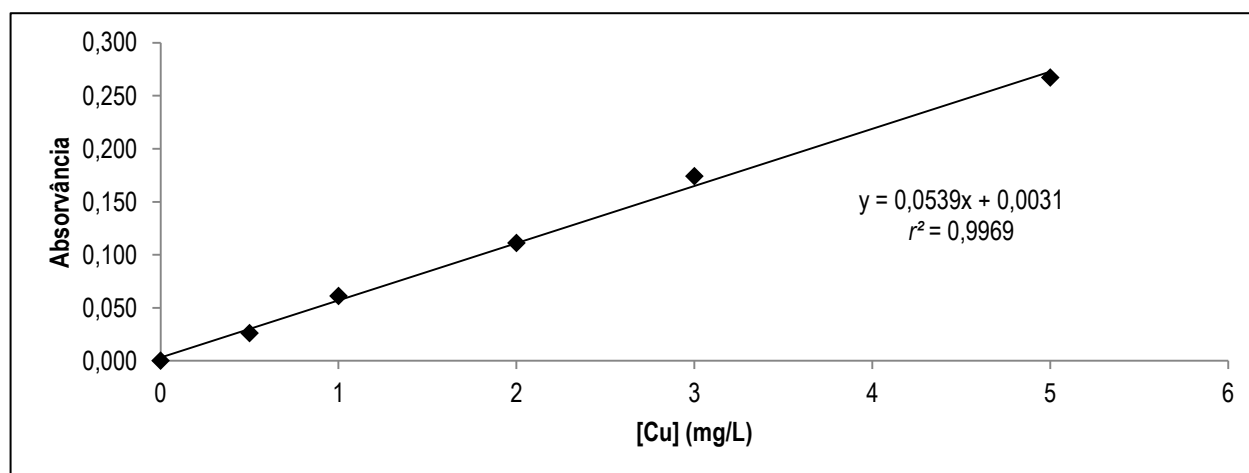


Figura V.4 - Reta de calibração para o cobre.

Tabela V.9 - Valores considerados para o dimensionamento dos elétrodos.

Densidade de corrente (A/dm ²)	Corrente (A)	Área (dm ²)	Área (cm ²)	Área face (cm ²)
1,50	0,8	0,53	53,3	26,7
1,60	0,8	0,50	50,0	25,0
1,70	0,8	0,47	47,1	23,5
1,80	0,8	0,44	44,4	22,2
1,90	0,8	0,42	42,1	21,1
2,00	0,8	0,40	40,0	20,0

Tabela V.10 - Resultados da análise ao cobre por EAA.

Período	Lote	Amostra	Abs	[Cu] (mg/L)	[Cu] _{corr} (mg/L)
30'	PCB1	PCB_1-3	0,052	0,984	49,1
		PCB_1-4	0,052	0,984	49,1
60'		PCB_1-3	0,022	0,436	21,7
		PCB_1-4	0,045	0,856	8,5

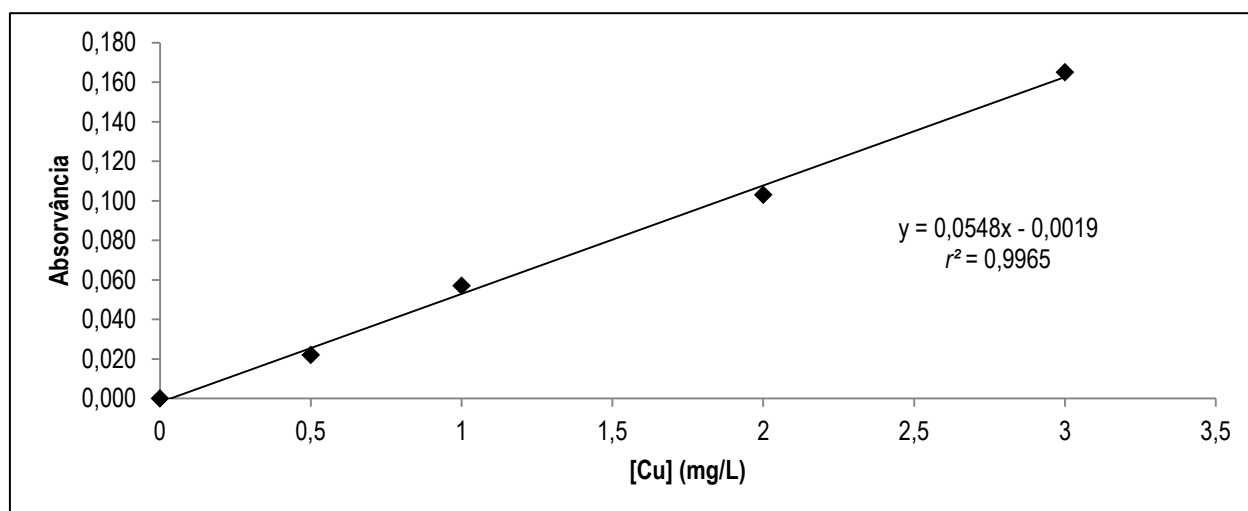


Figura V.5 - Reta de calibração para o cobre.